

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science - Technologie - Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

Thèse N° 13-2008

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Sciences des Matériaux Céramiques

Présentée et soutenue publiquement par

Florine Conchon

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle

Le 23 Juin 2008

<p>DEFAUTS ET DEFORMATIONS AU SEIN DE COUCHES D'OXYDES EPITAXIEES : ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X EN HAUTE-RESOLUTION</p>

Thèse dirigée par : René Guinebretière et Alexandre Boulle

JURY :

Rapporteurs

O. THOMAS	Professeur à l'Université Paul Cézanne, IM2NP Marseille
J. EYMERY	Directeur de Recherches, CEA Grenoble

Examineurs

J-M. KIAT	Directeur de Recherches CNRS, SPMS, Ecole Centrale Paris
E. DOORYHEE	Chargé de Recherches CNRS, Institut Néel Grenoble
A. BOULLE	Chargé de Recherches CNRS, SPCTS Limoges
R. GUINEBRETIERE	Professeur, ENSCI, SPCTS Limoges
J. KREISEL	Chargé de Recherches CNRS, LMGP Grenoble
S. PIGNARD	Maître de conférences, LMGP Grenoble

REMERCIEMENTS

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été mené au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, unité mixte de recherche du CNRS n°6638, à Limoges. Je tiens à remercier Monsieur Jean-François Baumard et Monsieur Thierry Chartier, directeurs successifs du SPCTS de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

J'exprime ma plus vive gratitude à Monsieur Jean-Michel Kiat pour avoir accepté la présidence de mon jury.

Que Messieurs Olivier Thomas et Joël Eymery trouvent ici toute ma reconnaissance pour avoir jugé ce travail avec pertinence.

Monsieur René Guinebretière, Professeur à l'école Nationale Supérieure des Céramiques Industrielles et Monsieur Alexandre Boulle, Chargé de Recherche CNRS ont tous deux co-encadré mon travail dans l'axe « Organisation structurale Multiéchelle des Matériaux » du SPCTS. Je leur suis reconnaissante non seulement de m'avoir ouvert la voie vers la recherche mais aussi de m'avoir fait une totale confiance tout au long de cette étude. J'adresse tout particulièrement mes remerciements à Alexandre qui a dépensé beaucoup d'énergie et de temps à mes côtés afin de me dispenser son savoir de diffractoniste au cours d'interminables conversations. Il m'a transmis sa passion et sa rigueur sans égale, son parcours exemplaire fut pour moi un modèle et une source d'inspiration et m'a permis de porter ce projet avec enthousiasme.

Au cours de ces trois années de thèse, beaucoup d'heures ont été passées à l'ESRF à Grenoble, je tiens à remercier sincèrement Monsieur Eric Doorhyée, Chargé de Recherche CNRS à l'institut Néel (IN) à Grenoble, Monsieur Jean-Louis Hodeau, Directeur de Recherche CNRS à l'IN, Monsieur Jean-François Bérrar et Madame Nathalie Boudet, Ingénieurs de Recherche à l'IN et scientifiques de la ligne de lumière BM02, pour les innombrables heures de réglages passées ensemble dans la bonne humeur. Je remercie également Laure Libralesso et Tien-Li Lee, scientifiques de la ligne de lumière ID32.

Mes remerciements vont également à Mademoiselle Elsa Thune, Monsieur Bernard Soulestin, Monsieur Miguel Viana, Monsieur Wael Hamd et Monsieur François Lallet pour l'aide qu'ils m'ont apporté ainsi que pour les discussions scientifiques ou non qui ont contribué à une bonne ambiance au sein du groupe.

Enfin, je tiens à saluer la collaboration affective de mes parents, Hélène, Karine et Yaya à ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. ANALYSE MICROSTRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR COUCHES EPITAXIEE.....	5
1. Principes fondamentaux de la diffraction des rayons X : du cristal idéal au cristal imparfait.....	6
1.1. Diffraction par une couche non-déformée.....	6
1.2. Diffraction par une couche déformée.....	8
2. Effet de la forme, de la taille et de la distribution en taille des cristallites.....	11
2.1. Effet de la forme des cristallites.....	11
2.1.1. Interprétation géométrique du volume de corrélation.....	11
2.1.2. Volume de corrélation pour quelques formes simples.....	12
2.2. Effet des fluctuations de taille des cristallites.....	16
2.2.1. Volume de corrélation moyen.....	16
2.2.2. Fluctuations de taille à facteur d'aspect f constant.....	17
2.2.3. Fluctuations de taille à facteur d'aspect f variable.....	19
3. Effet des déformations.....	21
3.1. Effet des déformations homogènes.....	24
3.1.1. Etat de contrainte biaxial.....	24
3.1.2. Relaxation des contraintes.....	25
3.1.3. Gradients de déformations.....	28
3.2. Effet des déformations hétérogènes.....	29
3.2.1. Les distributions Lévy-stables.....	29
3.2.2. Effet des déformations hétérogènes de tension/compression.....	32
3.2.3. Effet du cisaillement et de la rotation.....	32
3.2.4. Confinement des déformations.....	33
3.2.5. Gradients de déformations.....	36
CHAPITRE 2. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE : VOYAGE DANS L'ESPACE RECIPROQUE.....	43
1. Cohérence des rayons X.....	44
1.1. Description du montage de laboratoire.....	44

1.2. Longueurs de cohérence.....	45
1.3. Longueurs de cohérence sur l'échantillon.....	47
1.4. Influence du détecteur à localisation.....	48
1.5. Elément de résolution tridimensionnel.....	49
2. Balayages dans l'espace réciproque.....	51
2.1. La sphère de résolution.....	51
2.2. Positionnement des plans cristallins.....	53
2.3. Positionnement de la surface.....	55
2.4. Cartographie de l'espace réciproque.....	56
2.5. Cartographie de l'espace réciproque à l'aide d'un détecteur courbe à localisation.....	56
3. Techniques de diffraction/diffusion des rayons X.....	59
3.1. Diffraction en géométrie coplanaire.....	59
3.2. Diffraction en incidence rasante non-coplanaire.....	60
3.3. Diffusion des rayons X aux faibles angles.....	62
3.4. Réflectométrie des rayons X.....	64
3.4.1. Réflexion, réfraction, et absorption des rayons X.....	65
3.4.2. Profondeur de pénétration.....	66
3.4.3. Réflexion par un multicouche, formalisme matriciel.....	67
<i>CHAPITRE 3. ETUDE D'UN SYSTEME A FORT DESACCORD DE RESEAU :</i> <i>ZrO₂/MgO.....</i>	71
1. L'échantillon modèle : ZrO₂/MgO.....	72
1.1. Généralités sur la zirconne.....	72
1.1.1. Les variétés polymorphiques de la zirconne.....	72
1.1.2. Stabilisation des phases de haute température.....	74
1.2. La zirconne par voie sol-gel.....	74
1.2.1 Dépôt par voie sol-gel.....	74
1.2.2. ZrO ₂ /MgO.....	75
2. Les dislocations d'interface.....	77
2.1. Généralités sur les dislocations.....	77
2.1.1. Dislocations vis.....	77
2.1.2. Dislocations coin.....	79
2.1.3. Dislocations mixtes.....	81
2.2. Réseau de dislocations aléatoirement distribuées.....	82

2.2.1. Fonction de corrélation et formalisme de Krivoglaz.....	82
2.2.2. Intensité diffractée par un réseau de dislocations aléatoirement distribuées.....	85
2.3. Réseau de dislocations périodiquement distribuées.....	89
3. Application à l'étude du système ZrO₂/MgO.....	94
3.1. Etat de contrainte.....	94
3.2. Interdiffusion entre la couche et le substrat.....	95
3.3. Formation de dislocations d'interface.....	96
3.3.1. Microstructure dans le plan de la couche.....	96
3.3.2. Cartographie tridimensionnelle du nœud (002) de la couche de zirconium.....	98
3.3.3. Système de glissement des dislocations.....	99
3.3.4. Discussion.....	100
CHAPITRE 4. ETUDE D'UN SYSTEME A FAIBLE DESACCORD DE RESEAU :	
<i>SmNiO₃/SrTiO₃.....</i>	103
1. Généralités sur les nickelates de terre-rares.....	105
1.1. Aspects structuraux.....	105
1.2. Propriétés de transport électronique et transition structurale.....	106
2. Le système SmNiO₃/SrTiO₃.....	108
2.1. Problématique.....	108
2.2. Synthèse MOCVD.....	109
2.3. Relations d'épitaxie.....	110
2.4. Qualité cristalline des couches de SmNiO ₃	111
2.4.1. Pureté des couches.....	111
2.4.2. Epaisseur des couches et gradient de déformations.....	112
2.5. Comparaisons SmNiO ₃ /SrTiO ₃ et SmNiO ₃ /LaAlO ₃	119
3. Relaxation des contraintes et mécanismes associés.....	121
3.1. Relaxation mécanique et chimique de SNO/STO.....	121
3.2. Dislocations d'interface.....	125
3.3. Surstœchiométrie cationique.....	127
3.4. Les lacunes d'oxygène.....	130
4. Influence de l'état de contraintes sur les propriétés de transport électronique... 	131
4.1. Rôle du signe de la contrainte.....	131
4.2. Relation structure-transition MI.....	133

4.3. Rôle du gradient de déformations.....	136
<i>CONCLUSIONS</i>	141

INTRODUCTION

Guidée par l'engouement grandissant suscité par les nombreuses applications technologiques des nanomatériaux^{1,2}, l'activité de l'axe « Organisation structurale multiéchelle des matériaux » du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) s'articule depuis plusieurs années autour de deux grandes thématiques. La première concerne l'élaboration et l'analyse par une approche cristallographique de matériaux fonctionnels à base d'oxydes. La seconde, dans laquelle s'inscrit mon travail de thèse est dédiée à l'élaboration et à l'étude microstructurale de matériaux nanostructurés sous forme de gels³, d'aérogels⁴, de xérogels massifs⁵, de nanostructures insérées^{6,7} ou non^{8,9} dans une matrice de nature différente, ainsi que de couches épitaxiées¹⁰ ou non.

Le contrôle des propriétés physico-chimiques de ces nanomatériaux est fortement lié au contrôle de leur microstructure et donc de leurs défauts^{11,12}. Ainsi, il est nécessaire de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution en taille des nanograins, leur répartition spatiale et les champs de déformations s'y développant. L'étude des défauts structuraux (distributions de lacunes d'oxygène¹³, réseaux de dislocations¹⁴, ségrégations de cations¹⁵) occupe une place de choix dans le domaine de la science des matériaux et notamment dans le domaine de la croissance épitaxiale de films minces et de multicouches au sein desquels apparaissent des champs de déformations élastiques induits par le désaccord paramétrique entre la couche et son substrat. Ces déformations peuvent affecter les propriétés des couches de façon drastique. Citons par exemple le cas des films de matériaux ferroélectriques pour lesquels les déformations ont pour effet de modifier les diagrammes de phases¹⁶, de changer l'ordre de la transition paraélectrique-ferroélectrique¹⁷ ou encore de déplacer la température de cette transition¹⁸. Plusieurs mécanismes sont susceptibles de relaxer l'énergie élastique mise en jeu, parmi les plus couramment rencontrés on trouve la formation de dislocations d'interface¹⁹, la formation d'îlots²⁰, la formation de domaines de coïncidence^{21,22} ou encore la fissuration et le tressillage²³.

Pour l'étude des défauts structuraux et microstructuraux, la diffraction des rayons X, avec l'essor de la cartographie de l'espace réciproque, constitue une technique de choix adaptée à l'échelle nanométrique. Elle fait l'objet d'intenses recherches notamment dans le domaine des matériaux semi-conducteurs (du groupe IV ou III-V) ou métalliques. En ce qui concerne les

matériaux oxydes, le domaine de recherche est nettement moins étendu, ce qui est principalement dû à la difficulté de synthétiser des oxydes de bonne qualité cristalline. L'importante concentration de défauts structuraux ou microstructuraux de différente nature obscurcit l'interprétation des propriétés physico-chimiques et l'établissement de corrélations défauts-propriétés. Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit ainsi dans la thématique de l'analyse microstructurale de nanomatériaux oxydes par diffraction des rayons X initiée au laboratoire il y a une dizaine d'années avec la thèse d'Olivier Masson²⁴ et poursuivie avec la thèse d'Alexandre Boulle¹⁰ qui a élargi l'analyse microstructurale à l'étude de couches minces épitaxiées.

En vue de poursuivre cet objectif, ce travail s'articule autour de deux grandes thématiques. La première consiste à développer des méthodes d'analyse microstructurale adaptées aux couches épitaxiées d'oxydes afin de mettre en évidence les mécanismes à l'origine de la relaxation des contraintes au sein des couches. La seconde justifie l'existence de la première puisqu'elle consiste à établir des corrélations entre les défauts et les propriétés physico-chimiques des couches. Cette dernière thématique sera traitée dans le chapitre 4 au cours duquel une attention toute particulière est portée sur la transition métal-isolant ayant lieu au sein de couches de nickelates de terre-rares.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous établissons un état des lieux et exposons nos résultats concernant l'analyse microstructurale des couches épitaxiées par diffraction des rayons X en mettant l'accent tout d'abord sur l'effet de la forme et de la taille des cristaux puis sur l'effet des déformations sur la distribution d'intensité diffractée. Une attention particulière est portée sur la description des déformations homogènes et hétérogènes. Le deuxième chapitre est quant à lui dédié aux modes d'acquisition et de traitements des données. Nous insisterons plus particulièrement sur la complémentarité des différentes techniques de diffraction des rayons X utilisées (en laboratoire ou au synchrotron). Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'un mécanisme de relaxation très largement rencontré dans les couches épitaxiées : la formation de dislocations d'interface. Nous proposons ainsi au cours de ce chapitre d'étudier le système à fort désaccord de réseaux ZrO_2/MgO qui, bien que ne donnant lieu à aucune application technologique immédiate, a l'avantage de présenter une structure cristalline bien connue. De plus, son procédé d'élaboration par voie sol-gel est bien maîtrisé au laboratoire. Enfin, le quatrième chapitre traite des mécanismes de relaxation des contraintes au sein d'un système à faible désaccord de

réseau : $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$. A travers cette dernière étude, une corrélation entre l'état de déformations et les propriétés de transport électronique de ces couches est établie.

CHAPITRE 1. ANALYSE MICROSTRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR COUCHES EPITAXIEES

Il est à présent bien connu que les propriétés physico-chimiques des solides dépendent de leur microstructure, de leur composition chimique, de l'arrangement des atomes et de leur dimensionnalité¹. Une des plus célèbres illustrations de la corrélation entre la structure atomique et les propriétés d'un matériau sous forme massive est probablement la spectaculaire variation de dureté du carbone lorsqu'il passe de la structure graphite à la structure diamant. Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la croissance de couches d'oxydes épitaxiées, tant pour les applications technologiques qu'elles impliquent que pour des questions nettement plus académiques^{2,23}.

Les principaux avantages des techniques de diffraction des rayons X résident dans le fait que ce sont des techniques non-destructives permettant de réaliser des mesures de haute résolution dans l'espace réciproque. Ainsi, les rayons X sont sensibles à de très faibles variations de paramètres de maille (quelques 10^{-4} Å), aux effets de forme, de taille et de distribution en taille des cristallites constituant les couches. En raison de la faible quantité de matière déposée et de la présence massive de défauts, les couches d'oxydes épitaxiées sont considérées comme des cristaux imparfaits nécessitant des modes d'acquisition de données et des méthodes d'analyse spécifiques.

Dans un premier temps, nous nous proposons de rappeler dans ce chapitre les fondements de la diffraction des rayons X sur couches épitaxiées. Dans un second temps, nous présenterons un modèle développé dans le cadre de ce travail et dédié à l'analyse microstructurale. Celui-ci combine une description microscopique des effets de forme et de taille des cristaux constituant les couches et une description phénoménologique des effets de distorsions de réseaux. Concernant ce dernier aspect, un accent particulier sera mis sur l'analyse des effets

des déformations homogènes et hétérogènes consécutifs à la relaxation des contraintesⁱ au sein des couches épitaxiées.

1. PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X : DU CRISTAL IDEAL AU CRISTAL IMPARFAIT

La division de la théorie de la diffraction des rayons X selon deux approches, cinématique et dynamique, a conduit au développement de deux communautés. L'approche dynamique, initialement développée par Ewald²⁵ et von Laue²⁶ représente les solutions exactes des équations de Maxwell pour les champs d'ondes électromagnétiques à l'intérieur et à l'extérieur d'un cristal. Cette approche prend rigoureusement en compte la diffraction multiple, les effets de polarisation, les effets d'extinctions et la réfraction/réflexion aux interfaces. La théorie dynamique s'applique à des systèmes quasiment parfaits, donc à des cristaux quasiment exempts de défauts. Cependant, les couches épitaxiées d'oxydes présentent généralement de forts écarts à la perfection cristalline. Parmi ces déviations, on trouve la rugosité de surface et d'interface, la taille finie des cristaux, les distributions en taille, les champs de déformations, homogènes et hétérogènes. Tous ces écarts à l'arrangement atomique idéal cités précédemment donnent lieu à la fois à un élargissement, un déplacement des pics de Bragg ou à une diffusion diffuse autour des pics de Bragg, caractéristiques du défaut qui en est à l'origine. Ainsi, dans le cas des couches épitaxiées d'oxydes, il est généralement admis que l'approche cinématique peut être utilisée pour décrire correctement l'interaction rayonnement - matière dans ces systèmes. De façon plus générale, la théorie cinématique de la diffraction est valide pour des systèmes imparfaits avec de faibles volumes diffusants.

1.1. Diffraction par une couche non-déformée

L'expression générale de l'amplitude diffusée par une couche s'écrit²⁷

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{r} \cdot \Omega(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \quad (1)$$

ⁱ Bien que la rigueur impose d'utiliser l'expression « relaxation des déformations », puisque ce sont effectivement des déformations qui sont mesurées, nous utiliserons ici le vocable plus répandu « relaxation des contraintes ».

où $\Omega(\mathbf{r})$ est le facteur de forme valant 1 lorsque le vecteur position \mathbf{r} pointe à l'intérieur d'un certain volume, au sein duquel la diffraction est cohérente, et vaut 0 en dehors. Dans la direction de la normale à l'interface couche/substrat (\mathbf{z}), la diffraction est supposée cohérente sur toute l'épaisseur de la couche telle que $\Omega(z) = 1$ pour $z \in [0, t]$ où t est l'épaisseur de la couche. Suivant cette direction Ω permet ainsi de rendre compte des fluctuations d'épaisseur, ou encore des rugosités de surface et d'interface. Dans la direction parallèle à l'interface, la cohérence peut être perdue à cause de la présence de surfaces (joints de grains, mâcles, fautes d'empilements...). Le cas de joints de grains séparant différents cristallites est par exemple rencontré dans les couches épitaxiées réalisées par voie sol-gel²⁸. \mathbf{Q} le vecteur de diffusion ($Q = 4 \pi \sin \theta / \lambda$) est égal à la différence des vecteurs d'ondes diffusé et incident. $\rho(\mathbf{r})$, la densité électronique du cristal, est infinie et tri-périodique et s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s \rho_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) = \rho_0 * \sum_s \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \quad (2)$$

où \mathbf{r}_s est le vecteur position de la maille s , $\rho_0(\mathbf{r})$ est la densité électronique d'une maille, δ est la fonction de Dirac et $*$ désigne l'opérateur de convolution. Il est alors possible d'écrire la transformée de Fourier de la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{Q}) = \int_{\text{maille}} d^3 \mathbf{r} \cdot \rho_0(\mathbf{r}) \exp(-i \mathbf{Q} \mathbf{r}) \times \int d^3 \mathbf{r} \cdot \sum_s \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \exp(-i \mathbf{Q} \mathbf{r})$$

soit

$$\rho(\mathbf{Q}) = F(\mathbf{Q}) \sum_s \exp(-i \mathbf{Q} \mathbf{r}_s) \quad (3)$$

avec $F(\mathbf{Q})$ le facteur de structure²⁹. Comme la transformée de Fourier d'une distribution de fonctions de Dirac est également une distribution de fonctions de Dirac, la transformée de Fourier de la densité électronique s'écrit encore :

$$\rho(\mathbf{Q}) = F(\mathbf{Q}) \sum_g \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{g})$$

où \mathbf{g} est un vecteur du réseau réciproque. Par transformée de Fourier inverse, on obtient une expression équivalente à l'équation (2) :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_m} \sum_{\mathbf{g}} \exp(i \mathbf{g} \mathbf{r}) \quad (4)$$

avec V_m le volume de la maille. Enfin, en substituant l'équation (4) dans l'équation (1) l'amplitude diffusée devient :

$$E = \sum_{\mathbf{g}} \frac{F_{\mathbf{g}}}{V_m} \int d^3 \mathbf{r} \cdot \Omega(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{Q} - \mathbf{g}) \mathbf{r}] \quad (5)$$

où $F_{\mathbf{g}}$ est le facteur de structure de la réflexion de vecteur \mathbf{g} . Cette équation montre que l'intensité diffractée $I = |E|^2$ est concentrée aux nœuds du réseau réciproque repérés par les vecteurs \mathbf{g} . On définit le vecteur de diffusion réduit, $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \mathbf{g}$, qui permet d'exprimer la loi de Bragg sous la forme très simple, $q = 0$.

1.2. Diffraction par une couche déformée

L'expression de l'intensité diffractée par une couche déformée peut s'obtenir en appliquant à chaque atome un déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ directement dans l'équation (5), soit en écrivant la densité électronique sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_m} \sum_{\mathbf{g}} \exp\{i \mathbf{g} [\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})]\}$$

Ce concept, appelé approximation de Takagi³⁰, correspond à des déplacements relatifs des mailles les unes par rapport aux autres dus par exemple à des variations locales des paramètres de maille. La symétrie du cristal devant être conservée, cette approximation n'est donc valable que pour de faibles déformations. On obtient alors :

$$E = \sum_{\mathbf{g}} \frac{F_{\mathbf{g}}}{V_m} \int d^3 \mathbf{r} \cdot \Omega(\mathbf{r}) \exp(-i \mathbf{Q} \mathbf{r}) \exp\{i \mathbf{g} [\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})]\} \quad (6)$$

En considérant la réflexion telle que $\mathbf{g} = \mathbf{h}$ et en négligeant les termes constants l'amplitude diffusée devient alors :

$$E = \int d^3 \mathbf{r} \cdot \Omega(\mathbf{r}) \exp[-i \mathbf{h} \mathbf{u}(\mathbf{r})] \exp(-i \mathbf{q} \mathbf{r}) \quad (7)$$

puis il vient pour l'intensité :

$$I = E \cdot E^* = \iint d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \cdot \Omega(\mathbf{r}) \Omega(\mathbf{r}') \exp\{-i \mathbf{h}[\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r}')] \} \exp[-i \mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]]$$

en posant $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ alors

$$I = \int d^3 \Delta \mathbf{r} \cdot \exp(-i \mathbf{q} \Delta \mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' \cdot \Omega(\mathbf{r}') \Omega(\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{r}) \exp\{-i \mathbf{h}[\mathbf{u}(\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r}')] \} \quad (8).$$

Si la déformation relative $e_{ij} = \partial u_i / \partial x_j$ est constante, c'est-à-dire si $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ est une fonction linéaire de \mathbf{r} , alors les paramètres de maille sont modifiés de façon homogène dans l'ensemble de la couche. Ce type de déformations donne lieu simplement à un déplacement des pics de diffraction. Dans le cas de champs de déformations aléatoirement distribuées (appelées microdéformations ou encore déformations hétérogènes), le terme $\exp\{-i \mathbf{h}[\mathbf{u}(\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r}')] \}$ doit être remplacé par sa valeur moyenne effectuée sur toutes les configurations de défauts possibles³¹ $\langle \exp\{-i \mathbf{h}[\mathbf{u}(\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r}')] \} \rangle$. Ce terme, appelé fonction de corrélation de paire $G(\mathbf{r}', \Delta \mathbf{r})$, donne lieu à la fois à une atténuation des pics de Bragg et à une diffusion diffuse localisée autour de ceux-ci. Ce dernier effet est également connu comme l'élargissement des pics de Bragg dû aux microdéformations³². Finalement un profil de déplacement non aléatoire et non linéaire donnera lieu à un déplacement des pics ainsi qu'à une distribution asymétrique de l'intensité diffractée. Ce type de profil asymétrique est couramment rencontré dans les couches épitaxiées en raison d'une relaxation inhomogène des contraintes épitaxiales générées à l'interface. Ces aspects seront traités en détail dans le paragraphe 3 de ce chapitre.

Prenons le cas d'une couche contenant un grand nombre de défauts aléatoirement distribués, alors la différence de déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r}')$ à deux positions \mathbf{r}' et $\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{r}$, ne dépend que de $\Delta \mathbf{r}$. L'intensité diffractée devient alors :

$$I = \int d^3 \Delta \mathbf{r} \cdot [\Omega(\Delta \mathbf{r}) * \Omega(-\Delta \mathbf{r})] \langle \exp\{-i \mathbf{h}[\mathbf{u}(\Delta \mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{0})] \} \rangle \exp(-i \mathbf{q} \Delta \mathbf{r}) \quad (9).$$

Le terme $V(\Delta \mathbf{r}) = \Omega(\Delta \mathbf{r}) * \Omega(-\Delta \mathbf{r})$ est le volume de corrélation et représente l'effet de la taille et de la forme du cristal. Il peut être interprété géométriquement comme le volume commun entre deux cristaux de forme Ω translattés l'un par rapport à l'autre de $\Delta \mathbf{r}$ ³³. Cette interprétation permet de calculer de façon géométrique, le volume de corrélation pour différentes formes de cristaux et différentes valeurs de l'angle ϕ , angle azimutal entre le faisceau de rayons X et le cristal.

Prenons à présent en compte la collimation du faisceau de rayons X. En effet, la plupart des diffractomètres de laboratoire présentent une très faible résolution dans la direction normale au plan de diffraction, défini par \mathbf{K}_0 et \mathbf{K}_h , les vecteurs d'ondes incident et diffusé. Ainsi, cette forte divergence axiale Ψ représentée dans la figure 1 entraîne une intégration de l'intensité diffractée selon Ψ :

$$I = \int d\Psi \cdot I(\Psi) \quad (10)$$

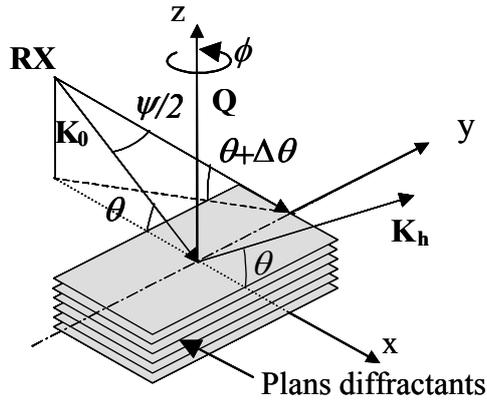


figure 1 : divergence axiale du faisceau de rayons X.

Ceci revient à intégrer l'intensité diffractée selon q_y dans l'espace réciproque³⁴ :

$$I = \int dq_y \cdot I(q_x, q_y, q_z)$$

avec x, y et z les composantes du vecteur $\Delta\mathbf{r}$. Par convention l'axe z du réseau réciproque est choisi perpendiculairement à l'interface. Le plan (x,y) constitue donc le plan d'interface et y est pris normal au plan de diffraction (x,z) . L'intégration selon q_y fait apparaître la fonction $\delta(y)$ ^{34,35} :

$$\delta(y) = \int dq_y \cdot \exp(-iq_y y) \quad (11)$$

valant 1 pour $y = 0$ et 0 sinon. L'intensité diffractée devient :

$$I = \iint dx dz \cdot V(x, 0, z) \left\langle \exp[-i\mathbf{h}[\mathbf{u}(x, 0, z) - \mathbf{u}(0)]] \right\rangle_y \exp(-iq_x x) \exp(-iq_z z) \quad (12)$$

L'indice y indique que la moyenne doit être réalisée sur tous les plans d'équation $y = 0$. Dans le paragraphe suivant nous détaillerons le terme $V(x,0,z)$. La moyenne $\langle \dots \rangle$ décrivant les effets des déformations sera quant à elle traitée au paragraphe 3.

2. EFFET DE LA FORME, DE LA TAILLE ET DE LA DISTRIBUTION EN TAILLE DES CRISTALLITES

Cette partie est destinée au calcul de la distribution bidimensionnelle d'intensité diffractée par une couche épitaxiée à partir de son expression générale définie précédemment. Dans un premier temps, nous allons détailler l'approche utilisée pour calculer le volume de corrélation $V(\Delta\mathbf{r})$. Les effets de la forme des cristaux et de leur orientation par rapport au faisceau de rayons X sur la distribution d'intensité diffractée seront mis en évidence. Dans un second temps, nous examinerons dans deux cas distincts l'influence d'une distribution en taille des cristallites sur la forme des nœuds du réseau réciproque.

2.1. Effet de la forme des cristallites

Afin de ne pas surcharger les formules, nous omettrons tout au long de ce paragraphe le terme de déformations, ce qui n'affecte en rien les résultats obtenus. L'expression générale de l'intensité diffractée devient alors :

$$I(q_x, q_z) = \iint dx dz \cdot V(x, 0, z) \exp(-iq_x x) \exp(-iq_z z) \quad (13)$$

2.1.1. Interprétation géométrique du volume de corrélation

Le volume de corrélation correspond au volume commun entre deux cristallites décalés de $\Delta\mathbf{r}$. Ceci est équivalent au « ghost concept » utilisé en diffraction sur poudres³³. Dans un premier temps, nous allons évaluer $V(\Delta\mathbf{r})$ dans le cas simple d'une forme de cristallites parallélépipédique (figure 2) de dimensions $X \times Y \times Z$ ayant les faces parallèles au plan de diffraction. On obtient le résultat bien connu $V(x,y,z) = (X-|x|)(Y-|y|)(Z-|z|)$. Lorsque $y = 0$, l'intensité est alors proportionnelle à Y , et est donc proportionnelle au nombre de plans dans la direction y . Dans le processus de diffraction, l'échantillon peut être considéré comme divisé en plans cristallins (x,z) diffractant de façon incohérente les uns par rapport aux autres. Ce phénomène est analogue au modèle des colonnes rencontré en diffraction sur poudres³². En diffraction sur poudres, $\Delta\mathbf{r}$ est nécessairement colinéaire à \mathbf{Q} , alors que dans le cas présent $\Delta\mathbf{r}$ est contenu dans le plan (x,z) . L'intensité diffractée est alors obtenue en sommant toutes les

intensités de tous les plans (x,z) contenus dans le volume de corrélation et ce, pour tous les volumes de corrélation possibles (définis par les différents $\Delta\mathbf{r}$). Dans le cas de cristallites orientés différemment, ou présentant des formes autres que parallélépipédiques (figure 2), les plans (x,z) constituant le volume de corrélation ont alors différentes tailles.

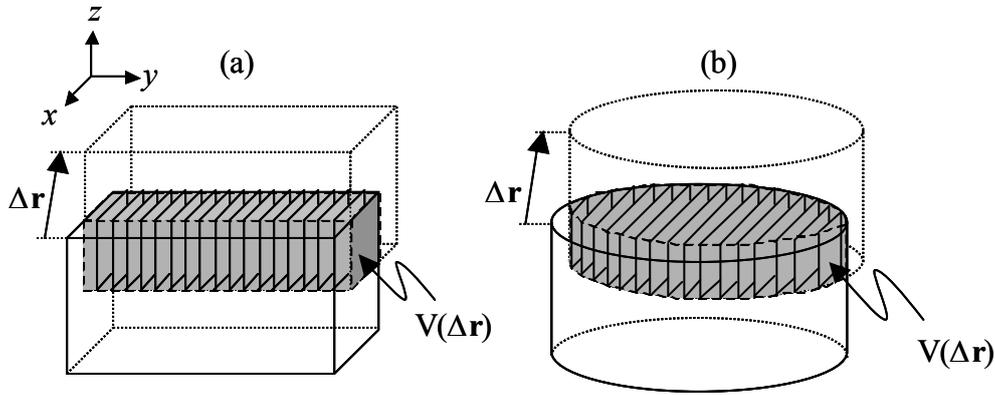


figure 2 : volume de corrélation pour des formes de cristallites parallélépipédiques (a) et cylindriques (b).

2.1.2. Volume de corrélation pour quelques formes simples

Les cristallites constitutifs des couches sont en général très anisotropes. La description de leur forme nécessite donc au minimum deux paramètres de dimensions : un pour la direction x , D , et un pour la direction z , t . Ces deux paramètres sont reliés entre eux par le facteur d'aspect, f , tel que $t = fD$. Dans le cas où la diffraction est cohérente dans l'épaisseur de la couche, alors t représente l'épaisseur de celle-ci, sinon t représente simplement la dimension moyenne des cristallites dans la direction z . Le volume de corrélation d'un grand nombre de formes de cristallites peut s'écrire comme un polynôme du troisième degré $a_3D^3 + a_2D^2 + a_1D + a_0$, les coefficients a_n étant fonction de la forme des cristallites, des coordonnées x,y,z et de l'orientation azimutale (ϕ) des cristallites. Par exemple, pour des cristallites de forme sphérique²⁷ et de diamètre D , $a_3 = \pi / 6$, $a_2 = \pi (x^2 + z^2)^{1/2} / 4$, $a_1 = 0$ et $a_0 = \pi (x^2 + z^2)^{3/2} / 12$. Considérons à présent des formes de cristallites prismatiques, c'est-à-dire telles que le plan de base soit orthogonal aux faces verticales. Ce type de formes est souvent rencontré dans les couches^{36,37,38,39,40}. Le facteur de forme s'écrit alors $\Omega(x,y,z) = \Omega(x,y) \times \Omega(z)$ et ainsi le volume de corrélation devient

$$V(x,0,z) = V(x,0) \times V(z) \quad (14a)$$

avec $V(x,0)$ l'aire commune dans le plan de l'interface entre deux cristallites translatsés de $\Delta\mathbf{r}$. On aboutit finalement au produit de deux polynômes⁴¹ :

$$V(x,0,z) = (b_2 D^2 + b_1 D + b_0)(c_1 D + c_0) \quad (14b)$$

avec

$$(c_1 D + c_0) = \begin{cases} t - |z| & \text{si } |z| \leq t \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

ce qui correspond à la transformée de Fourier de $t^2 \text{sinc}^2(q_z t / 2)$. Les coefficients b_n dépendent de l'angle azimutal ϕ , de la forme des cristallites dans le plan (x,y) et de x . Nous avons développé l'expression du volume de corrélation pour des parallélépipèdes, des prismes trigonaux et des prismes hexagonaux. Les expressions correspondantes des coefficients b_n se trouvent dans les tableaux 1, 2 et 3. Pour la forme hexagonale des développements peuvent également être trouvés dans la référence⁴². Les cartographies associées aux différentes formes de cristallites sont calculées à partir de l'équation (13). En principe, les bornes des intégrales de l'équation (13) sont $\pm\infty$. En fait le volume de corrélation tend vers 0 à partir de valeurs particulières de x et z (ce qui se comprend aisément à partir de la figure 2). Pour des raisons pratiques, nous avons donc choisi des bornes finies. Dans la direction normale à l'interface, la borne est égale à t , alors que dans le plan de l'interface la borne dépend à la fois de la taille des cristallites et de l'angle ϕ ; elle sera notée kD (les valeurs de k sont données dans les tableaux 1, 2 et 3).

	$\phi[\pi] \leq \pi/2$		$\phi[\pi] > \pi/2$	
b_2	α		α	
b_1	$-x (\alpha \cos \phi + \sin \phi)$		$-x (\alpha \sin \phi + \cos \phi)$	
b_0	$x^2 \cos \phi \sin \phi$		$x^2 \cos \phi \sin \phi$	
	$\phi \leq \text{atan}(\alpha)$	$\phi > \text{atan}(\alpha)$	$\phi \leq \pi - \text{atan}(\alpha)$	$\phi > \pi - \text{atan}(\alpha)$
k	$1/\cos \phi$	$\alpha / \sin \phi$	$\alpha / \cos \phi$	$1/\sin \phi$

tableau 1 : valeurs des coefficients b_n et du paramètre k pour des parallélépipèdes. La notation $\phi[\pi]$ signifie ϕ modulo π . α est le rapport d'aspect dans le plan (x,y) : $\alpha = D_y/D_x$.

	$\phi[\pi/3] \leq \pi/6$	$\phi[\pi/3] > \pi/6$
b_2	$\sqrt{3}/4$	$\sqrt{3}/4$
b_1	$-x \sin(\pi/2 - \phi[\pi/3])$	$-x \sin(\pi/6 + \phi[\pi/3])$
b_0	$x^2 \sin^2(\pi/2 - \phi[\pi/3]) / \sqrt{3}$	$x^2 \sin^2(\pi/6 + \phi[\pi/3]) / \sqrt{3}$
k	$\sqrt{3} / (2 \cos \phi[\pi/3])$	$\cos(\phi[\pi/3] - \pi/6)$

tableau 2 : valeurs des coefficients b_n et du paramètre k pour des prismes trigonaux. La notation $\phi[\pi/3]$ signifie ϕ modulo $\pi/3$.

	$x \leq D\sqrt{3} / (\cos \phi[\pi/3] + \sqrt{3} \sin \phi[\pi/3])$	$x > D\sqrt{3} / (\cos \phi[\pi/3] + \sqrt{3} \sin \phi[\pi/3])$
b_2	$3\sqrt{3}/2$	$2\sqrt{3}$
b_1	$-2x \cos \phi[\pi/3]$,	$-x\sqrt{3} (\sin \phi[\pi/3] + \sqrt{3} \cos \phi[\pi/3])$
b_0	$-x^2 \sqrt{3} \{ \sin^2 \phi[\pi/3] - 1/3 \} \cos^2 \phi[\pi/3] / 2$	$x^2 \cos \phi[\pi/3] (\cos \phi[\pi/3] + \sqrt{3} \sin \phi[\pi/3]) / \sqrt{3}$
	$\phi[\pi/3] \leq \pi/6$	$\phi[\pi/3] > \pi/6$
k	$\sqrt{3} / \cos \phi[\pi/3]$	$2 \cos(\phi[\pi/3] - \pi/6)$.
		$\phi[\pi/3] \leq \pi/6$
		$\phi[\pi/3] > \pi/6$
		$\sqrt{3} / \cos \phi[\pi/3]$
		$2 \cos(\phi[\pi/3] - \pi/6)$.

tableau 3 : valeurs des coefficients b_n et du paramètre k pour des prismes hexagonaux. La notation $\phi[\pi/3]$ signifie ϕ modulo $\pi/3$.

Des cartographies calculées pour les trois formes de cristallites de même volume $20 \times 20 \times 20$ nm³ et de même hauteur sont représentées figure 3 pour $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 30^\circ$. Selon la direction normale à l'interface (q_z), les franges d'épaisseur, ou franges d'interférences⁴³, de la fonction sinc^2 sont clairement visibles et ne sont pas affectées par l'orientation azimutale. Selon l'autre direction (q_x), un réseau parfait de franges n'est observé que dans le cas des parallélépipèdes lorsque $\phi = 0^\circ$ (c'est-à-dire lorsque les faces des parallélépipèdes sont parallèles au plan de diffraction). Pour toutes les autres orientations ou formes de cristallites, la structure des franges est profondément affectée par la variation de taille des plans (x, z). Ceci est dû au fait que lorsque les faces des cristallites ne sont plus parallèles à la direction du faisceau de rayons X, il apparaît une distribution en taille des plans dans le plan (x, y). Les franges suivant q_x sont

encore visibles dans le cas des prismes hexagonaux lorsque $\phi = 0^\circ$, mais sont complètement absentes dans les autres cas. Ceci montre que l'amortissement, voire la disparition des franges d'interférences n'a pas obligatoirement pour origine un désordre de réseau ou des fluctuations en taille de cristallites, mais peut être simplement due à la forme de ceux-ci ou à leur orientation par rapport au faisceau de rayons X.

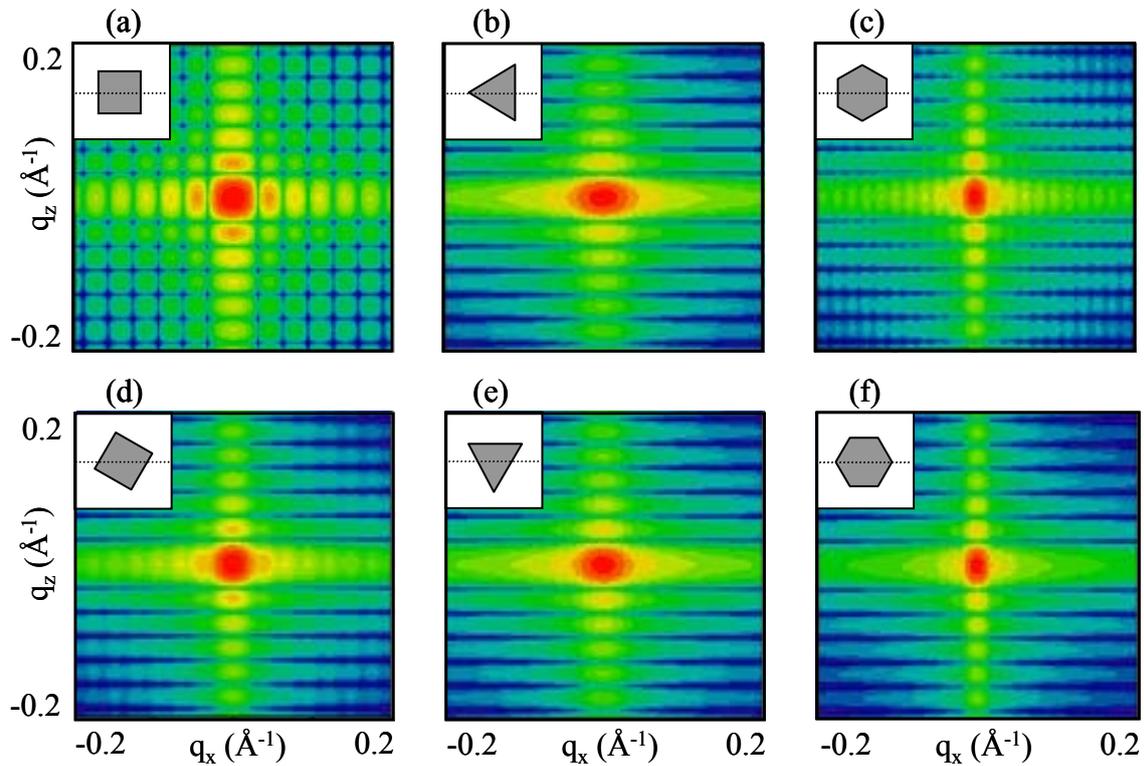


figure 3 : cartographies de l'espace réciproque calculées pour différentes orientations et formes de cristallites de même volume ($20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$) et de même hauteur. Parallélépipèdes pour $\phi = 0^\circ$ (a) et $\phi = 30^\circ$ (d), prismes triangulaires pour $\phi = 0^\circ$ (b) et $\phi = 30^\circ$ (e), prismes hexagonaux pour $\phi = 0^\circ$ (c) et $\phi = 30^\circ$ (f). L'insert dans chaque figure représente l'orientation dans le plan de l'interface des cristallites par rapport au faisceau de rayons X (pointillés).

Expérimentalement cependant, les cartographies de l'espace réciproque ne présentent pas autant de franges, ceci peut être attribué en particulier à des fluctuations des dimensions des cristallites au sein de la couche.

2.2. Effet des fluctuations de taille des cristallites

2.2.1. Volume de corrélation moyen

Lorsque la taille des domaines dans lesquels la diffraction est cohérente varie, l'intensité diffractée totale résulte de la somme des intensités correspondant à chaque domaine. Ceci s'exprime de la façon suivante :

$$I(q_x, q_z) = \int_0^{\infty} dD \cdot p(D) \int_{-kD}^{kD} \int_{-fD}^{fD} dx dz \cdot V(x, 0, z) \exp(-i q_x x) \exp(-i q_z z) \quad (15)$$

avec $p(D)$ la fonction de distribution de la taille (D) des cristallites. Changeons à présent l'ordre d'intégration afin de faire apparaître le volume de corrélation moyen $\langle V(x, 0, z) \rangle$:

$$I(q_x, q_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dz \cdot \langle V(x, 0, z) \rangle \exp(-i q_x x) \exp(-i q_z z) \quad (16a)$$

avec

$$\langle V(x, 0, z) \rangle = \int_{D_{min}}^{\infty} dD \cdot p(D) V(x, 0, z) \quad (16b)$$

L'équation (16) est équivalente à l'équation (13). Elle peut être interprétée qualitativement de la façon suivante : pour un vecteur $\Delta \mathbf{r}$ donné (pour (x, z) donné), l'intensité totale est la somme des intensités correspondants aux plans (x, z) contenus dans le volume de corrélation, mais contrairement à l'équation (13) où cette somme n'est réalisée que pour un cristallite, cette fois les plans (x, z) de plusieurs cristallites sont pris en compte. Remarquons qu'un cristallite de dimension D ou t , respectivement inférieurs à x/k ou z/f ne peut pas contenir le plan (x, z) . Prenons le cas du parallélépipède de dimensions $kD < x$, il ne peut pas contenir le plan (x, z) même si $t > z$. Ainsi nous définissons la borne inférieure de l'équation (16b) telle que $D_{min} = \max(x/k, z/f)$. Alors, à partir de l'équation (14b) définissant le volume de corrélation comme un produit de deux polynômes, on peut écrire le volume de corrélation moyen :

$$\langle V(x, 0, z) \rangle = \sum_{n=0}^3 a_n \int_{D_{min}}^{\infty} dD \cdot p(D) D^n \quad (17)$$

L'intégrale précédente peut être évaluée analytiquement dans plusieurs cas. Deux types de fonctions sont couramment utilisés pour caractériser la distribution en taille des cristallites dans les couches d'oxydes épitaxiés⁴⁴ : la distribution normale $p_N(D)$ et la distribution lognormale $p_{LN}(D)$. La distribution normale de moyenne μ et d'écart-type σ s'écrit :

$$p_N(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{D-\mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

La distribution lognormale s'écrit :

$$p_{LN}(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D \sigma_{LN}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln D - \mu_{LN}}{\sigma_{LN}} \right)^2 \right]$$

avec $\mu = \exp(\mu_{LN} + \sigma_{LN}^2/2)$ et $\sigma^2 = \mu^2 [\exp(\sigma_{LN}^2) - 1]$.

2.2.2. Fluctuations de taille à facteur d'aspect f constant

Dans le cas où la taille des cristallites est très faible, de l'ordre de quelques Å à quelques nm, la croissance, et donc la forme des cristallites est principalement contrôlée par les propriétés cristallographiques du système dans lequel ils cristallisent, en favorisant par exemple l'apparition de facettes correspondant à des plans cristallographiques de faible énergie. Dans ce cas, les dimensions des cristaux parallèlement et perpendiculairement à l'interface ne sont autorisées à fluctuer que dans la mesure où les angles entre les facettes sont conservés. Ce cas correspond notamment au premier stade de la croissance de couches réalisées par voie physique et il se caractérise alors par l'action d'une distribution en taille unique agissant à la fois selon x et z . Il peut ainsi être intéressant de considérer cette situation. A partir des considérations précédentes on pose $f = t/D = \text{cste}$. Dans le cas de la distribution normale, on obtient :

$$V(x, 0, z) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{D_{min} - \mu}{\sqrt{2}\sigma} \right) \left[a_3 (\mu^3 + 3\mu\sigma^2) + a_2 (\mu^2 + \sigma^2) + a_1 \mu + a_0 \right] + \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{D_{min} - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] \left[a_3 (D_{min}^2 + \mu D_{min} + \mu^2 + 2\sigma^2) + a_2 (D_{min} + \mu) + a_1 \right] \quad (18)$$

Dans le cas d'une distribution lognormale il vient :

$$\langle V(x, 0, z) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^3 a_n \exp \left(n \mu_{LN} + n^2 \frac{\sigma_{LN}^2}{2} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln D_{min} - \mu_{LN} - n \sigma_{LN}^2}{\sqrt{2}\sigma_{LN}} \right) \quad (19)$$

Une équation similaire existe dans le domaine de la diffraction sur poudres⁴⁵.

Pour un écart-type σ tel que $\sigma \leq D/3$ (qui correspond au plus grand écart-type possible pour la loi normale évitant l'occurrence de tailles négatives), l'asymétrie de la distribution lognormale est très peu prononcée (figure 4) de sorte que les résultats obtenus pour une distribution normale et lognormale sont équivalents. Nous ne montrerons donc que les cartographies calculées dans le second cas.

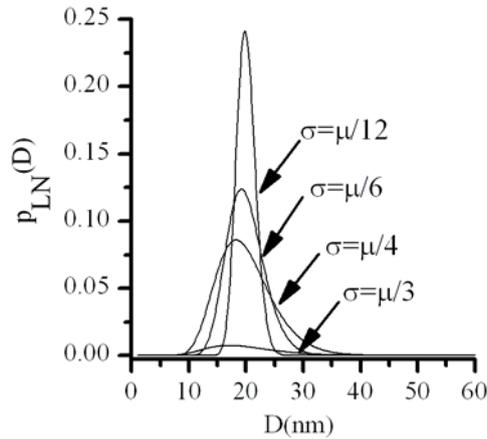


figure 4 : évolution d'une distribution en taille lognormale de cristallites, de dimension moyenne $\mu = 20$ nm, en fonction de l'écart-type σ .

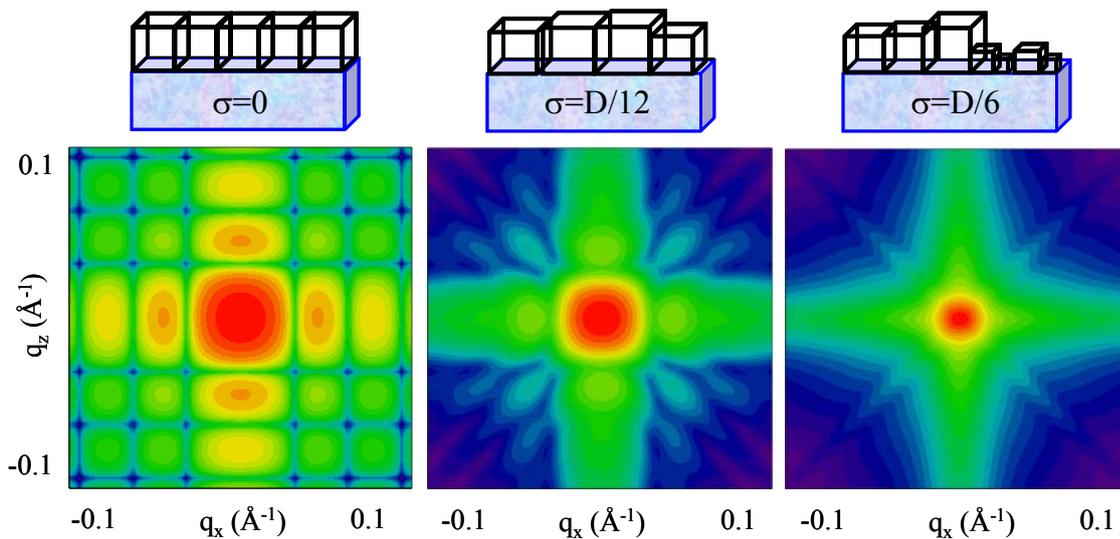


figure 5 : cartographies calculées pour des tailles de cristallites parallélépipédiques (à facteur d'aspect f constant) distribuées de façon lognormale autour de la valeur moyenne $\mu = 20$ nm pour un écart-type croissant.

Par ailleurs, les effets de distribution en taille sont plus facilement identifiables pour les formes parallélépipédiques, nous n'illustrerons par conséquent ces effets que dans ce cas précis, des effets similaires étant observés pour les prismes hexagonaux et trigonaux⁴¹. Des cartographies calculées pour une distribution lognormale avec un écart-type croissant sont reportées figure 5. On remarque que lorsque l'écart-type augmente, les franges d'épaisseurs s'élargissent selon la direction radiale par rapport au nœud. Ceci est dû au fait que les dimensions des cristallites varient de façon homothétique. Ce phénomène est d'autant plus

accentué que l'on s'éloigne du centre du nœud, de telle sorte que les franges d'ordres élevés sont complètement atténuées pour des écart-types supérieurs ou égaux à $\sigma = D/6$.

2.2.3. Fluctuations de taille à facteur d'aspect f variable

Il existe des cas où le modèle développé précédemment avec une seule distribution en taille est insuffisant pour décrire la microstructure des couches épitaxiées. C'est par exemple le cas des couches soumises à des recuits après dépôt. Cette situation correspond bien au cas des couches réalisées par voie sol-gel où la croissance parallèlement et perpendiculairement au plan d'interface résulte de deux mécanismes différents et indépendants⁴⁶. Pour de telles couches, le facteur d'aspect f est variable et deux distributions en taille sont nécessaires pour décrire correctement la morphologie des cristallites constituant la couche. Ainsi, une intégration suivant t doit être ajoutée à l'équation (15) afin de faire intervenir une distribution en taille des cristallites suivant z :

$$I(q_x, q_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dz \cdot \langle V(x, 0) \rangle \langle V(z) \rangle \exp(-iq_x x) \exp(-iq_z z) \quad (20a)$$

avec

$$\langle V(x, 0) \rangle = \int_{x/k}^{\infty} dD \cdot p(D) V(x, 0) \quad (20b)$$

$$\langle V(z) \rangle = \int_z^{\infty} dt \cdot p(t) V(z) \quad (20c)$$

Nous avons résolu analytiquement les équations (20b) et (20c). On obtient dans le cas d'une distribution normale :

$$\begin{aligned} \langle V(x, 0) \rangle = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{D_{min} - \mu_D}{\sqrt{2} \sigma_D} \right) \left[b_2 (\mu_D^2 + \sigma_D^2) + b_1 \mu_D + b_0 \right] \\ & + \frac{\sigma_D}{\sqrt{2} \pi} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{D_{min} - \mu_D}{\sigma_D} \right)^2 \right] \left[b_2 (D_{min} + \mu_D) + b_1 \right] \end{aligned} \quad (21a)$$

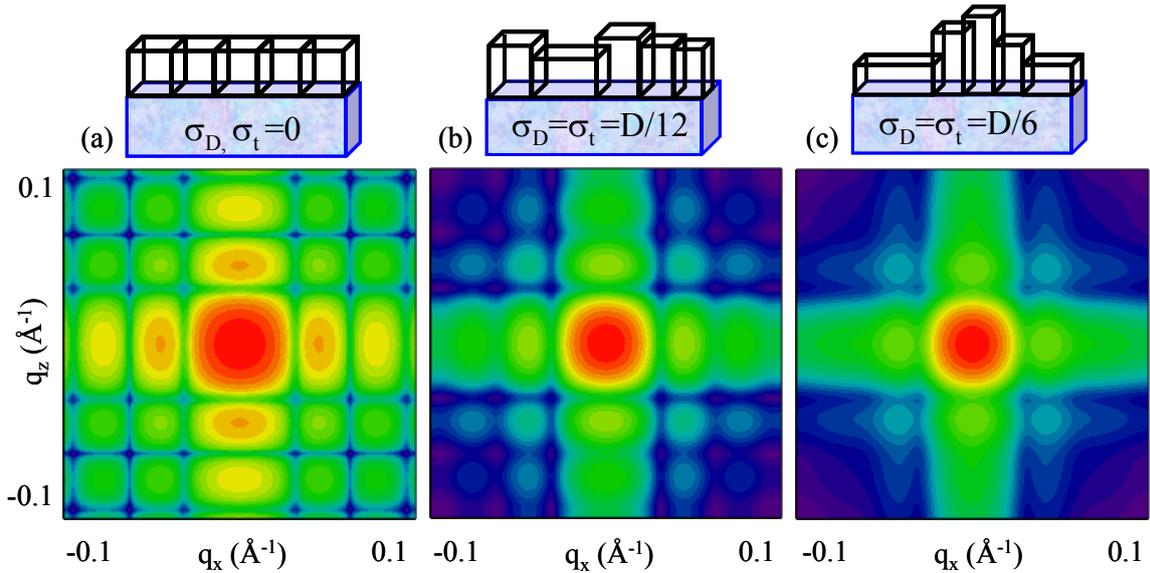
$$\langle V(z) \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{z - \mu_t}{\sqrt{2} \sigma_t} \right) \left[c_1 \mu_t + b_0 \right] + \frac{\sigma_t}{\sqrt{2} \pi} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z - \mu_t}{\sigma_t} \right)^2 \right] \quad (21b)$$

et dans le cas d'une distribution lognormale :

$$\langle V(x,0) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^2 b_n \exp\left(n \mu_{D, \text{LN}} + n^2 \frac{\sigma_{D, \text{LN}}^2}{2}\right) \text{erfc}\left(\frac{\ln D_{\text{min}} - \mu_{D, \text{LN}} - n \sigma_{D, \text{LN}}^2}{\sqrt{2} \sigma_{D, \text{LN}}}\right) \quad (22a)$$

$$\langle V(z) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^1 c_n \exp\left(n \mu_{t, \text{LN}} + n^2 \frac{\sigma_{t, \text{LN}}^2}{2}\right) \text{erfc}\left(\frac{\ln D_{\text{min}} - \mu_{t, \text{LN}} - n \sigma_{t, \text{LN}}^2}{\sqrt{2} \sigma_{t, \text{LN}}}\right) \quad (22b)$$

Dans les équations (21) et (22), μ_i et σ_i sont les moyennes et écart-types des distributions des paramètres D ou t . Les cartographies calculées correspondantes sont représentées figure 6. Il est évident d'après cette figure que la structure des franges d'interférences est profondément affectée par l'action simultanée de deux distributions en taille agissant indépendamment selon x et z . Les dimensions des cristallites ne varient plus de façon homothétique et ainsi, les franges sont élargies parallèlement aux directions q_x et q_z figure 6(a,b,c). Ce phénomène est d'autant plus visible que l'on s'éloigne du centre du nœud. Sur les figures 6(d,e,f) sont représentées les cartographies calculées pour une distribution en taille agissant uniquement suivant x , on remarque que le réseau de franges suivant q_x est affecté, et ceci d'autant plus que σ_D augmente. Sur les figures 6(g,h,i), seule une distribution en taille suivant z est considérée, les franges subissent alors une atténuation selon q_z d'autant plus forte que σ_t est important.



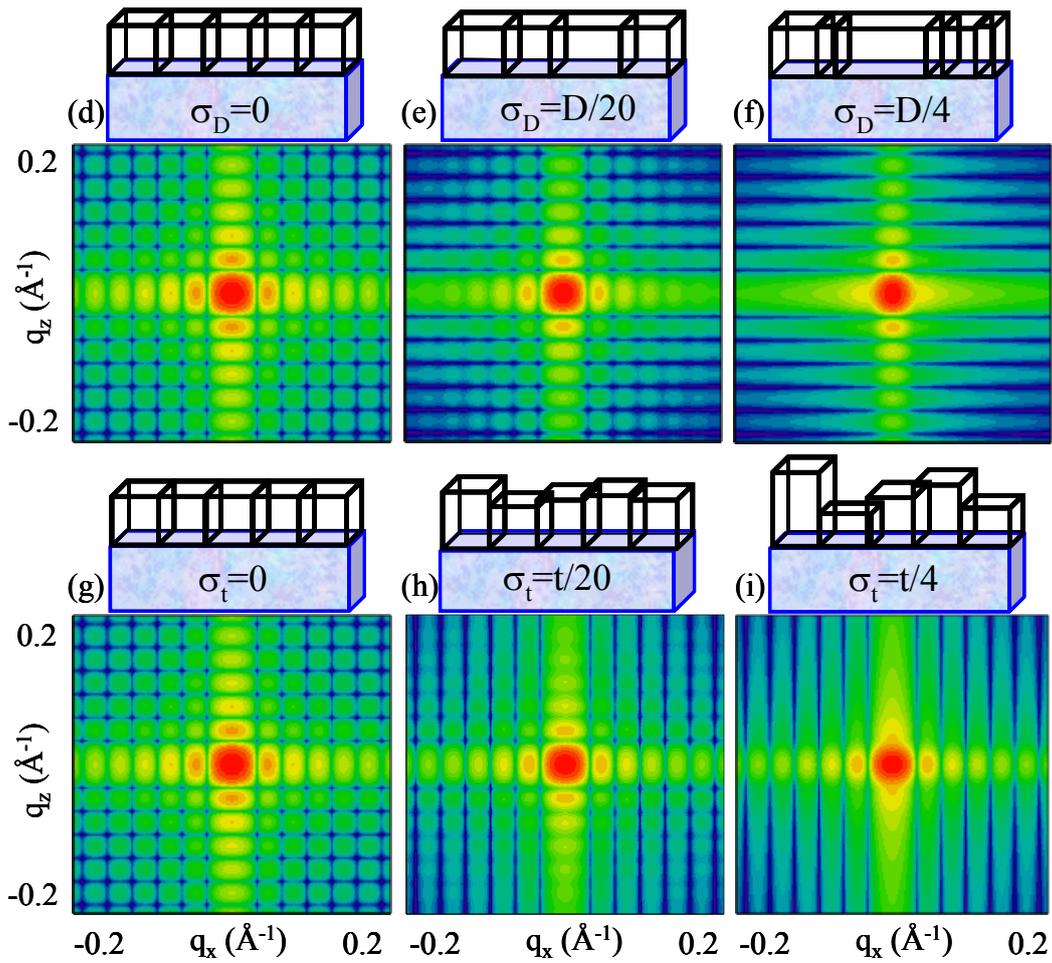


figure 6 : cartographies calculées pour des tailles de cristallites parallélépipédiques (à facteur d'aspect f variable) distribuées de façon lognormale suivant x et z (a, b, c), suivant x uniquement (d, e, f) et suivant z uniquement (g, h, i) autour des dimensions moyennes μ , $t = 20$ nm.

Le premier cas (figure 6 d,e,f) peut s'avérer particulièrement utile puisque les cartographies réelles présentent assez souvent des franges d'interférences prononcées suivant q_z , alors qu'elles sont quasiment absentes dans l'autre direction.

3. EFFET DES DEFORMATIONS

Les couches réelles ne présentent pas uniquement une (ou des) distribution(s) en taille et en forme de cristallites, mais également des distorsions de réseau. Ce paragraphe est consacré à l'analyse de la fonction de corrélation de paire :

$$G(\Delta \mathbf{r}) = \left\langle \exp\left\{-i \mathbf{h}[\mathbf{u}(\Delta \mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{0})]\right\} \right\rangle$$

intervenant dans l'expression de l'intensité diffractée :

$$I = \int d^3 \Delta \mathbf{r} \cdot \langle V(\Delta \mathbf{r}) \rangle G(\Delta \mathbf{r}) \exp(-i \mathbf{q} \Delta \mathbf{r})$$

A l'aide d'un développement de Taylor au premier ordre de la différence des déplacements $\mathbf{u}(\Delta \mathbf{r}) - \mathbf{u}(0)$, on peut faire apparaître les termes e_{ij} du tenseur des déformations (rappelons que les composantes contenant y sont absentes car $y = 0$ du fait de la divergence suivant q_y) :

$$\mathbf{u}(x, z) - \mathbf{u}(0, 0) = \begin{pmatrix} e_{xx}x + e_{xz}z \\ e_{zx}x + e_{zz}z \end{pmatrix}$$

Alors, en faisant l'hypothèse que les différents éléments du tenseur sont aléatoirement distribués et statistiquement indépendants, et en rassemblant les éléments non-diagonaux de la façon suivante :

$$C_{xz} = \frac{1}{2}(e_{xz} + e_{zx}) = \frac{1}{2}(\bar{e}_{xz} + \delta e_{xz} + \bar{e}_{zx} + \delta e_{zx})$$

$$R_{xz} = \frac{1}{2}(e_{xz} - e_{zx}) = \frac{1}{2}(\bar{e}_{xz} + \delta e_{xz} - \bar{e}_{zx} - \delta e_{zx})$$

(où δe_{ij} sont les écarts aux déformations moyennes \bar{e}_{ij}) la fonction de corrélation s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \exp[-i \mathbf{h} [\mathbf{u}(\Delta \mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{0})]] \rangle &= \langle \exp(-i h_x e_{xx} x) \rangle \langle \exp(-i h_z e_{zz} z) \rangle \\ &\quad \langle \exp[-i C_{xz}(h_x z + h_z x)] \rangle \langle \exp[-i R_{xz}(h_x z - h_z x)] \rangle \end{aligned} \quad (23)$$

La moyenne $\langle \exp\{-i \mathbf{h} [\mathbf{u}(\Delta \mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{0})]\} \rangle$ est souvent réalisée en supposant une distribution gaussienne de la distribution des déplacements (en conséquence de l'application du théorème central limite). Cependant la distribution gaussienne n'est pas applicable dans certains cas, par exemple dans le cas de dislocations d'interface donnant lieu à des profils de diffraction caractérisés par un comportement asymptotique en loi de puissance³⁵. Dans le cadre du théorème central limite généralisé⁴⁷, la somme de variables aléatoires identiquement distribuées converge vers une distribution Lévy-stable. Les fonctions Lévy-stables permettent de décrire une plus grande variété de distributions des déformations et peuvent ainsi mieux rendre compte des profils de diffraction rencontrés en pratique⁴⁴. Elles sont généralement définies par leur fonction caractéristique $\langle \exp(-ihr) \rangle$ où h et r sont les variables de l'espace réciproque et direct, respectivement. Pour des distributions Lévy-stables symétriques, on obtient :

$$\langle \exp(-i h r) \rangle = \exp(-i \mu h) \exp\left(-\frac{1}{2} \sigma^y |h|^\gamma\right) \quad (24)$$

où $\mu \in]-\infty, \infty[$ est le mode de la distribution, $\sigma \in [0, \infty[$ est la largeur caractéristique (par exemple l'écart-type pour la distribution gaussienne, ou la largeur à mi-hauteur pour la distribution lorentzienne), et $\gamma \in]0, 2]$ est un paramètre caractérisant la forme de la distribution (il vaut 2 pour un comportement gaussien et 1 pour un comportement lorentzien, par exemple). A partir des définitions précédentes, on peut écrire :

$$G(x, 0, z) = \exp\left\{-i\left[\bar{e}_{xx} h_x x + \bar{e}_{zz} h_z z + \bar{C}_{xz}(h_x z + h_z x) + \bar{R}_{xz}(h_x z - h_z x)\right]\right\} \\ \times \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\epsilon_{xx}^y |h_x x|^\gamma + \epsilon_{zz}^y |h_z z|^\gamma\right] + \epsilon_{xz}^{(C)y} |h_x z + h_z x|^\gamma + \epsilon_{xz}^{(R)y} |h_x z - h_z x|^\gamma\right\} \quad (25)$$

On fait alors apparaître les éléments du tenseur des déformations hétérogènes ϵ_{ij} . $\epsilon_{xz}^{(C)}$ et $\epsilon_{xz}^{(R)}$ correspondent aux éléments symétriques et anti-symétriques du tenseur. Ils représentent respectivement des effets de cisaillements hétérogènes et de rotations hétérogènes (ce dernier est également appelé mosaïcité). De façon analogue, \bar{C}_{xz} et \bar{R}_{xz} correspondent aux éléments symétriques et anti-symétriques du tenseur des déformations homogènes. Ils représentent des effets de cisaillements et de rotations homogènes.

Lors de l'établissement des équations de l'intensité diffractée pour des couches présentant des fluctuations de taille et de forme des cristallites, deux hypothèses sont faites. Tout d'abord une homogénéité tri-dimensionnelle est nécessaire pour pouvoir écrire l'intensité diffractée comme la transformée de Fourier du produit de deux termes (l'un contenant l'information de taille et de forme des cristallites et l'autre décrivant les déformations de réseaux). Ensuite la fonction de corrélation $G(x, 0, z)$ doit être indépendante de la taille des cristallites sans quoi on ne peut pas exprimer les fluctuations de taille des cristallites sans tenir compte du terme $G(x, 0, z)$ comme nous l'avons fait dans le paragraphe précédent. La première hypothèse implique l'existence d'une distribution aléatoire de défauts dans la couche. Plusieurs modèles satisfaisant cette condition ont été développés pour des inclusions, des boucles de dislocations ou encore des fautes d'empilements²⁷. Pour ces catégories de défauts, on peut raisonnablement penser que la seconde hypothèse reste valide tant que la dimension du défaut est largement inférieure à la dimension des cristallites²⁷. Cependant, le problème de l'homogénéité tri-dimensionnelle des couches se pose dans le cas de dislocations d'interface. Dans un tel cas, les couches ne sont statistiquement homogènes que dans le plan de

l'interface. De plus, les champs de déformations associés dépendent fortement de l'épaisseur des couches³⁵. Les équations précédentes ne peuvent donc pas être appliquées dans ce cas particulier. Nous traiterons ce cas en détail dans le chapitre 3.

3.1. Effet des déformations homogènes

3.1.1. Etat de contrainte biaxial

Lorsque l'on dépose une couche sur un substrat de paramètre de maille différent de celui de la couche, celle-ci se retrouve déformée de façon biaxiale tant que son épaisseur ne dépasse une valeur critique t_c . Au-delà de t_c , l'énergie élastique devient assez importante pour engendrer la formation de dislocations d'interface ou tout autre défaut capable de relaxer l'énergie élastique^{48,49}. Les paramètres de maille de la couche dans le plan de l'interface (a_x) et dans la direction normale (a_z) tendent alors vers le paramètre de maille du matériau massif correspondant a_b^{th} .

Pour une orientation (001) d'une couche de symétrie cubique, la relation contrainte-déformation peut s'écrireⁱⁱ :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{e}_{xx} \\ \bar{e}_{yy} \\ \bar{e}_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (26)$$

avec C_{ij} les constantes d'élasticité du matériau de la couche. $\sigma_{zz} = 0$ provient de la nécessité d'avoir des surfaces libres de contrainte, ainsi :

$$\bar{e}_{zz} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \frac{\bar{e}_{xx} + \bar{e}_{yy}}{2} \quad (27)$$

ⁱⁱ Les tenseurs des contraintes et des déformations sont symétrisés ($\bar{e}_{ij} = \bar{e}_{ji}$ et $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) ils peuvent alors se réduire dans la notation de Voigt à des matrices (6×1) ; de la même façon le tenseur des constantes élastiques (C_{ij}) devient une matrice (6×6).

Posons $\bar{e}_{xx} = \bar{e}_{yy}$, alors le ratio de la déformation verticale \bar{e}_{zz} et de la déformation latérale \bar{e}_{xx} est le coefficient de Poisson biaxial⁵⁰, il est constant et dépend du matériau selon :

$$\nu_2 = -\frac{\bar{e}_{zz}}{\bar{e}_{xx}} = \frac{2C_{12}}{C_{11}} \quad (28)$$

3.1.2. Relaxation des contraintes

L'état de déformations des couches peut être obtenu de façon simple à partir des cartographies de l'espace réciproque. Ainsi, une procédure de mesures des paramètres de maille contraints des couches ainsi que des taux de relaxation des contraintes associés a été mise en place au cours de ce travail. Celle-ci sera mise en œuvre dans les chapitres 3 et 4. Auparavant, attachons-nous à en exposer les principes.

Le désaccord paramétrique entre un substrat de paramètre de maille a_s et une couche caractérisée par le paramètre de maille du massif correspondant a_b^{th} est donné parⁱⁱⁱ :

$$\bar{e}_0 = \frac{a_s - a_b^{th}}{a_b^{th}} \quad (29)$$

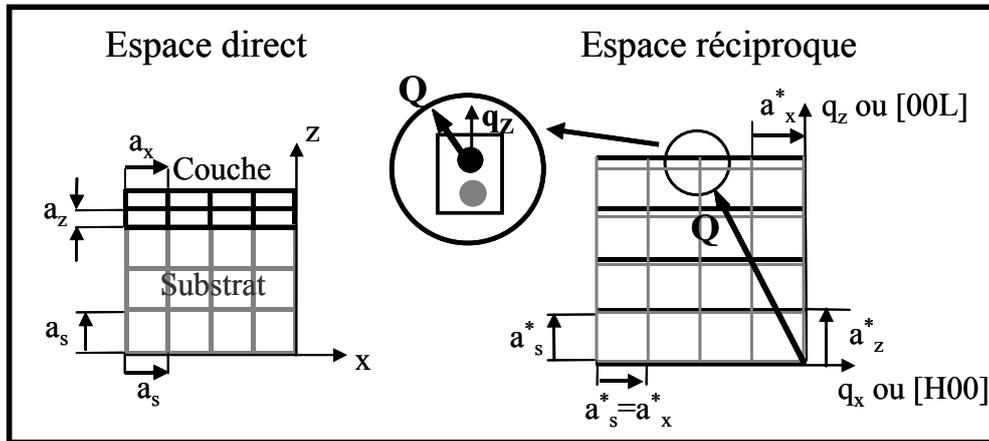


figure 7 : représentation dans les espaces direct et réciproque du cas d'une interface cohérente pour $a_b^{th} < a_s$.

ⁱⁱⁱ Le désaccord paramétrique $(a_b^{th} - a_s)/a_s$ souvent utilisé dans le domaine des semi-conducteurs ne correspond pas à une déformation, contrairement à \bar{e}_0 définie dans l'équation (29). Cependant, lorsque $a_s \approx a_b^{th}$, ces deux expressions deviennent équivalentes au signe près.

Lorsque la couche est complètement contrainte sur le substrat, l'interface est dite cohérente. Les réseaux cristallins de la couche et du substrat sont continus à travers l'interface dans l'espace direct, ce qui donne lieu dans l'espace réciproque à un alignement des nœuds asymétriques de la couche et du substrat suivant la direction q_z (figure 7).

A partir d'une certaine épaisseur déposée, la couche subit une relaxation des contraintes. A l'aide des définitions des paramètres de maille contraints a_x et a_z , il est alors possible d'exprimer le taux de relaxation mécanique (ou biaxiale) R_m et le paramètre de maille libre de contrainte associé a_b (qui s'obtient à partir de l'équation 28) :

$$R_m = \frac{a_x - a_s}{a_b - a_s} \quad (30a)$$

$$a_b = \frac{a_z + \nu_2 a_x}{\nu_2 + 1} \quad (30b)$$

On constate d'après les équations (30a) et (30b) que la seule mesure de a_z ne suffit pas à quantifier la relaxation mécanique R_m . En effet, si $a_b \neq a_b^{th}$, il est alors nécessaire de mesurer également le paramètre de maille a_x afin de déterminer simultanément R_m et a_b . Pour des réflexions symétriques (les plans correspondant sont parallèles à l'interface de telle sorte que le vecteur de diffusion soit colinéaire à z), seul le paramètre de maille a_z est accessible. Il est par conséquent nécessaire de cartographier des réflexions asymétriques (les plans correspondant sont inclinés par rapport à l'interface) afin d'obtenir à la fois a_x et a_z (figure 8).

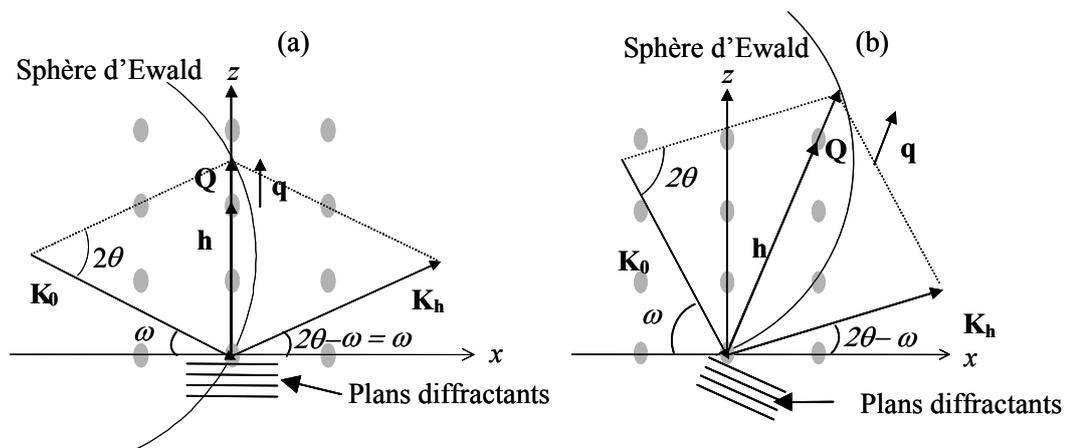


figure 8 : sections du réseau réciproque, vecteur de diffusion Q associé à une réflexion symétrique (a) et asymétrique (b).

Lorsque la couche est complètement contrainte, $a_x = a_s$ tel que $R_m = 0$. Pour une relaxation totale des contraintes, $a_x = a_b$ tel que $R_m = 1$, les nœuds asymétriques de la couche et du substrat s'alignent suivant la direction du vecteur de diffusion Q (figure 9). L'interface est alors dite semi-cohérente.

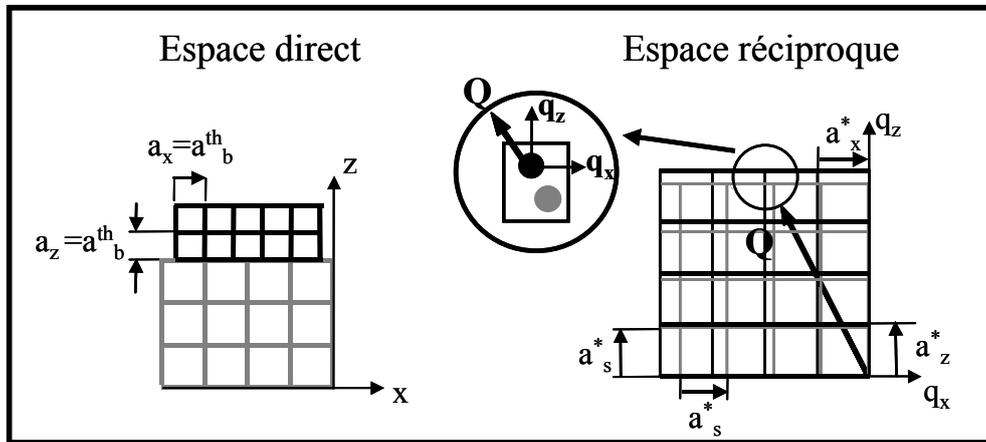


figure 9 : représentation dans les espaces direct et réciproque d'une interface semi-cohérente dans le cas d'une relaxation purement biaxiale avec $a_b^{th} < a_s$.

Une relaxation des contraintes d'origine mécanique, comme c'est le cas lors de la formation de dislocations d'interface, se traduit dans l'espace réciproque par une variation des coordonnées (Q_x , Q_z) du nœud asymétrique de la couche en sens opposés et donc par un déplacement de celui-ci suivant la ligne de relaxation biaxiale (figure 10). Cette ligne joint les points correspondant aux positions du nœud de la couche pour une relaxation nulle ($R_m = 0$) et une relaxation totale ($R_m = 1$)⁵¹. Elle définit un des côtés du triangle de relaxation (figure 10), celui-ci se composant du nœud asymétrique du substrat, du nœud asymétrique de la couche pour une relaxation nulle et du nœud asymétrique de la couche pour une relaxation totale.

Cependant, il existe des cas où la relaxation d'origine mécanique n'est pas la seule contribution à la relaxation globale des contraintes au sein de la couche. On trouve en effet d'autres mécanismes de relaxation, ayant une origine chimique, c'est le cas notamment d'une interdiffusion entre le substrat et la couche quand ceux-ci sont susceptibles de former une solution solide à l'interface⁵². Alors, l'évolution des paramètres de maille a_x et a_z lorsque t augmente n'est plus seulement gouvernée par l'état de contrainte biaxial mais aussi par le changement du paramètre de maille libre de contrainte a_b . Dans ce cas, les coordonnées (Q_x , Q_z) du nœud de la couche varient dans le même sens ce qui se traduit par un déplacement de celui-ci suivant la ligne de relaxation isostatique (joignant le nœud de la couche au nœud du

substrat) (figure 10). Le taux de relaxation chimique (ou isostatique) s'exprime de la façon suivante :

$$R_c = \frac{a_b - a_b^{th}}{a_s - a_b^{th}} \quad (30c)$$

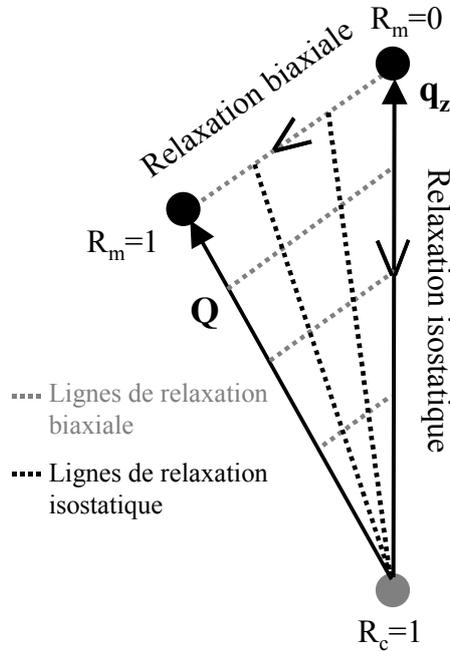


figure 10 : triangle de relaxation, les flèches indiquent le déplacement du nœud de la couche lors d'une relaxation biaxiale pure ou d'une relaxation isostatique pure.

Ce paramètre apparaît comme une réduction du désaccord paramétrique dû au changement du paramètre de maille libre de contrainte a_b . En effet, lorsque $a_b = a_b^{th}$ alors $R_c = 0$, et lorsque $a_b = a_s$ alors $R_c = 1$ et le désaccord paramétrique \bar{e}_0 tend vers 0. Ceci donne lieu dans l'espace réciproque à une superposition des nœuds du substrat et de la couche. Finalement, à partir des définitions précédentes (équations (29) et (30)), nous formulons l'état de déformation de la couche en fonction de R_m et R_c :

$$\bar{e} = \bar{e}_0 (1 - R_c)(1 - R_m) \quad (31)$$

3.1.3. Gradients de déformations

Les mécanismes de relaxation biaxiale et isostatique donnent souvent lieu à des gradients de déformations au sein de la couche dans la direction normale à l'interface. Les gradients d'origine mécanique comme ceux d'origine chimique se caractérisent par des fluctuations des paramètres de maille au sein de la couche et induisent des élargissements des nœuds de la couche. Pour les réflexions symétriques, seul le paramètre de maille a_z étant accessible, les

nœuds associés présenteront un élargissement suivant la direction q_z à la fois pour un gradient d'origine mécanique et pour un gradient d'origine chimique. Néanmoins, les directions d'élargissement diffèrent pour ces deux types de gradients lorsque l'on considère des réflexions asymétriques. En effet, à composition chimique constante, un gradient de relaxation biaxiale entraîne un élargissement des nœuds le long de leur ligne de relaxation biaxiale. Par contre, à déformation constante, un gradient de composition chimique se caractérise par un élargissement des nœuds le long de leur ligne de relaxation isostatique (figure 10). La cartographie des nœuds asymétriques permet ainsi de dissocier la relaxation biaxiale de la relaxation isostatique des contraintes à l'aide des équations précédentes.

3.2. Effet des déformations hétérogènes

Ce paragraphe est consacré au développement de la fonction de corrélation de paire $G(x,0,z)$ selon une approche phénoménologique. De plus, deux cas particuliers d'une grande importance pour les couches épitaxiées seront traités. Le premier est celui de champs de déformations confinées au sein des couches et donnant lieu à des profils q_x à deux composantes. Le second correspond au cas des gradients de déformations se traduisant par l'occurrence d'une asymétrie plus ou moins exacerbée des profils q_z .

3.2.1. Les distributions Lévy-stables

Comme nous l'avons vu au cours du paragraphe 2, la description des déformations développée dans ce travail est basée sur une approche statistique originale des champs de déformations par l'intermédiaire des distributions Lévy-stables⁴⁴. Ce paragraphe est dédié à la description de ces distributions ainsi qu'à l'illustration de quelques unes de leurs applications.

Les distributions Lévy-stables, d'abord introduites par Lévy⁵³ apparaissent dans le contexte du théorème central limite généralisé^{47,54}, selon lequel, la somme de variables aléatoires identiquement distribuées converge vers une distribution Lévy-stable. Ces distributions capables de décrire des fonctions avec un comportement asymptotique en loi de puissance ont ainsi suscité un intérêt particulier dans de nombreuses disciplines, comme en économie^{55,56} par exemple. Il a en effet été observé que les marchés financiers traversent des crises parfois dites cycliques. L'observation de leur fréquence montre surtout qu'elles sont plus nombreuses et plus violentes que ne le laisserait supposer une modélisation de type gaussienne. Mandelbrot⁵⁷ propose de dire qu'elles obéissent à un « hasard sauvage ». Cette observation peut être transposée au domaine des sciences de la terre avec l'étude des phénomènes naturels

comme les crues, les tremblements de terre ou les cyclones⁵⁸, ou encore au domaine des sciences sociales⁵⁹ et bien entendu à de nombreux domaines de la physique avec l'astronomie⁴⁷, la mécanique des fluides^{60,61} et la diffusion anormale⁶². L'utilisation des distributions Lévy-stables se justifie également dans le domaine des couches épitaxiées où la distribution gaussienne est incapable de rendre compte de nombreux cas réels pour lesquels les profils de diffraction se caractérisent par un comportement asymptotique en loi de puissance. Elles permettent ainsi de décrire avec plus de justesse les propriétés statistiques des champs de déformations au sein des couches épitaxiées d'oxydes^{41,44,63}.

Il n'existe pas de formule générale décrivant les distributions Lévy-stables, $L_{\gamma,\eta}$. Elles sont définies par leur fonction caractéristique :

$$\hat{L}_{\gamma,\eta}(h) = \int dx \cdot L_{\gamma,\eta}(x) \exp(-ihx) \quad (32)$$

Il existe plusieurs paramétrisations des distributions Lévy-stables⁶⁴, nous utiliserons ici la paramétrisation 0 :

$$\ln \hat{L}_{\gamma,\eta}(h) = -i\mu^0 h - \nu^\gamma |h|^\gamma \left[1 - i\eta \frac{h}{|h|} w_\gamma(h) \right] \quad (33)$$

avec $w_\gamma(h) = \tan(\pi\gamma/2)[\nu|h|^{1-\gamma}-1]$ si $\gamma \neq 1$ et $w_\gamma(h) = (2/\pi)\ln(\nu|h|)$ si $\gamma = 1$. Quatre paramètres sont nécessaires pour décrire complètement une distribution Lévy-stable : $\mu^0 \in]-\infty, \infty[$ est le paramètre de position, $\nu \in]0, \infty[$ est le paramètre de largeur, $\gamma \in]0, 2]$ est le paramètre décrivant la forme, et $\eta \in [-1, 1]$ est le paramètre d'asymétrie de la distribution. Les paramètres γ et η déterminent complètement la forme de la distribution. Lorsque $\eta = 0$, la distribution est symétrique, alors que lorsque $\eta > 0$ (respectivement < 0), la distribution « traîne » à droite (respectivement à gauche). Citons quelques cas particuliers, $\gamma = 2$ correspond à la distribution gaussienne, $\gamma = 1$ et $\eta = 0$ correspond à la distribution lorentzienne, $\gamma = 3/2$ et $\eta = 0$ correspond à la distribution de Holstmark⁴⁷, et $\gamma = 3/2$ et $\eta = 1$ correspond à la distribution de Lévy⁴⁷. De plus, pour de très faibles valeurs de γ , la distribution Lévy-stable approxime très bien la distribution lognormale⁶⁵. L'influence des paramètres γ et η sur la forme de la distribution est montrée sur la figure 11.

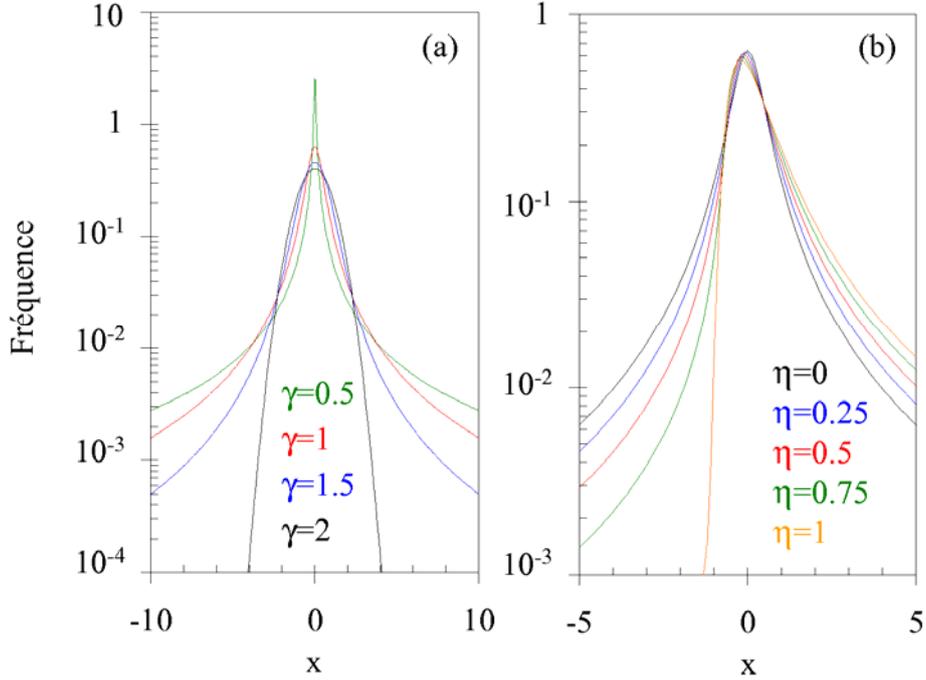


figure 11 : (a) influence du paramètre γ sur la distribution Lévy-stable avec $\nu = 1$, $\mu^0 = 0$, $\eta = 0$, (b) influence du paramètre η avec $\nu = 1$, $\mu^0 = 0$ et $\gamma = 1$.

Afin de donner au paramètre de largeur ν une forme plus familière on pose $\nu = \sigma/(2^{1/\gamma})$, σ correspondant à l'écart-type de la fonction gaussienne (lorsque $\gamma = 2$) et à la largeur à mi-hauteur de la distribution lorentzienne (lorsque $\gamma = 1$ et $\eta = 0$). Nous nous référerons par la suite à ce paramètre comme à la largeur caractéristique de la distribution Lévy-stable. Nous pouvons alors donner l'expression suivante à la fonction de corrélation de paire :

$$\langle \exp -i h_i e_{ij} x_j \rangle = \exp \left\{ -i \mu^0(x, z) h_i - \frac{1}{2} \sigma^\gamma(x, z) |h_i|^\gamma [1 - i \eta w_\gamma(h_i)] \right\} \quad (34)$$

Avec μ^0 et σ la moyenne et la largeur caractéristique de la distribution des déformations, et $x_j = x$ ou z . Finalement dans le cas d'une distribution symétrique ($\eta = 0$) l'équation (34) est équivalente à l'équation (24) et on retrouve l'équation 25 :

$$G(x, 0, z) = \exp \left\{ -i \left[\bar{e}_{xx} h_x x + \bar{e}_{zz} h_z z + \bar{C}_{xz} (h_x z + h_z x) + \bar{R}_{xz} (h_x z - h_z x) \right] \right\} \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\epsilon_{xx}^\gamma |h_x x|^\gamma + \epsilon_{zz}^\gamma |h_z z|^\gamma \right] + \epsilon_{xz}^{(C)\gamma} |h_x z + h_z x|^\gamma + \epsilon_{xz}^{(R)\gamma} |h_x z - h_z x|^\gamma \right\} \quad (25)$$

Notons que dans l'équation (25) le paramètre de forme γ peut être différent d'un terme à l'autre.

3.2.2. Effet des déformations hétérogènes de tension/compression

Prenons par exemple un nœud asymétrique d'indices de Miller $H = 2$ et $L = 4$, avec $h_x = 2\pi H/a_x$, $h_z = 2\pi L/a_z$, soumis à des déformations hétérogènes ε_{xx} et ε_{zz} . L'effet de ces éléments du tenseur des déformations hétérogènes est représenté figure 12.

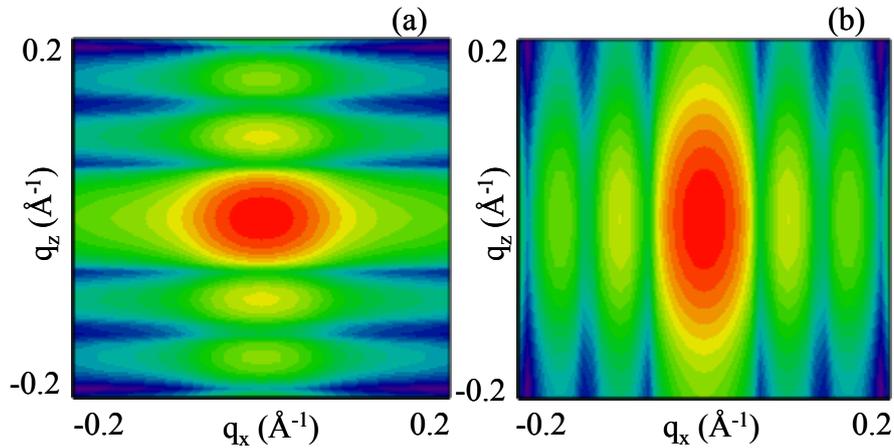


figure 12 : effet de ε_{xx} (a) et ε_{zz} (b) sur le nœud asymétrique (204).

On constate sur cette figure que les distorsions de réseau ε_{xx} et ε_{zz} ont uniquement pour effet d'étirer la distribution des franges selon q_x et q_z respectivement. Ceci était attendu puisque ces deux types de déformations, correspondant à un désordre d'allongement dans la direction de l'interface et dans la direction normale, agissent respectivement sur les composantes h_x et h_z d'après l'équation (25).

3.2.3. Effet du cisaillement et de la rotation

En considérant toujours le nœud asymétrique (204), appliquons à présent un désordre de cisaillement $\varepsilon_{xz}^{(C)}$ et de rotation $\varepsilon_{xz}^{(R)}$ au réseau cristallin. On constate figure 13 que ces deux types de désordre entraînent un allongement du nœud (204) dans deux directions symétriques par rapport à l'axe q_z . Ces deux comportements s'expliquent aisément à l'aide de la schématisation des déformations subies par le nœud (204) lorsque le réseau est soumis à chacun de ces effets (figure 14).

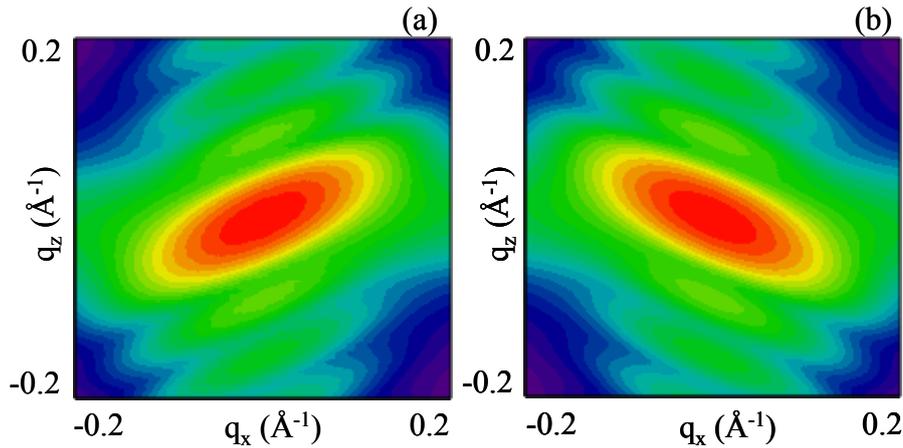


figure 13 : effet de $\varepsilon_{xz}^{(C)}$ (a) et de $\varepsilon_{xz}^{(R)}$ (b) sur le nœud asymétrique (204).

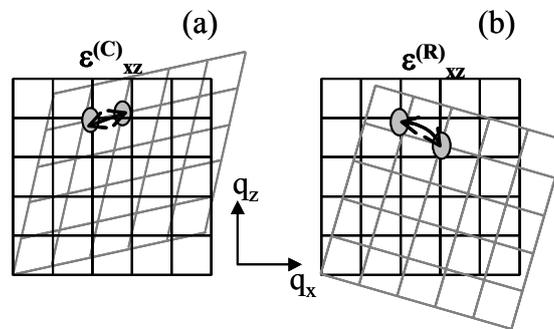


figure 14 : schémas des désordres de cisaillement (a) et de rotation (b) de réseau (origine du réseau réciproque en bas à gauche).

3.2.4. Confinement des déformations

Dans cette partie nous allons discuter de la répartition spatiale de la distribution des déformations dans un cas particulier : celui où les défauts aléatoirement distribués dans la couche donnent lieu à des champs de déformations confinées. Cette approche décrivant les propriétés spatiales des champs de déformations ne repose pas sur une description des défauts mais plutôt sur une description phénoménologique des champs de déformations. Ainsi, aucune hypothèse sur la nature des défauts en présence n'est nécessaire ce qui peut s'avérer très utile dans le cas des couches d'oxydes où la microstructure est souvent complexe. L'utilisation de cette approche nous permet de rendre compte d'une forme particulière de profils q_x observés pour des réflexions symétriques telles que $\mathbf{h} = (0,0,h_z)$ et se caractérisant par la superposition d'une composante étroite de Bragg et d'une composante large de diffusion diffuse. Ce type de profils a souvent été rencontré durant les dix dernières années dans les couches d'oxydes (CeO_2 ^{66,67,68}, Y_2O_3 ⁶⁹, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ⁷⁰, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ⁷¹, ZnO ⁷²,

SrBi₂Nb₂O₉³⁴, ZrO₂⁴⁴), dans les couches d'arséniures (ErAs^{73,74,75}, super-réseaux AlAs/GaAs⁷⁶), dans les couches de nitrures (GaN^{77,78}, AlN⁷⁹), dans les métaux (Au⁸⁰, Co⁸¹, super-réseaux Co/Pt⁸², Nb⁸³) et dans les couches de métaux de terre-rare⁸⁴. Ces profils à deux composantes peuvent être décrits de la façon suivante à l'aide de la théorie développée par Krivoglaz³¹. La composante cohérente de Bragg provient de l'ordre cristallin à longue distance dans la partie « parfaite » du cristal, alors que la diffusion diffuse provient des distorsions locales du réseau cristallin. Un modèle phénoménologique rendant compte de ces profils à deux composantes a été introduit par Miceli et al.^{74,75}. En considérant une distribution gaussienne de la distribution des déformations, ils font intervenir un paramètre phénoménologique, ξ , appelé la longueur de corrélation. Ils établissent que lorsque $x \gg \xi$, les déplacements sont décorrelés (les déformations diminuent) tels que $\varepsilon = \varepsilon_0/x$, ce qui donne lieu au pic de Bragg, avec ε_0 représentant le niveau de désordre maximal au sein de la couche. Par contre, lorsque $x \ll \xi$, les déplacements sont corrélés (les déformations sont constantes) tels que $\varepsilon = \varepsilon_0$, ce qui donne lieu à la diffusion diffuse. A partir des considérations apportées par Miceli, nous proposons de donner une forme à la fonction $\varepsilon(x)$ telle qu'elle permette de rendre compte des profils à deux composantes, c'est à dire qu'elle doit présenter un comportement constant pour $x \ll \xi$ et un comportement décroissant pour $x \gg \xi$. Le type de fonctions pouvant satisfaire ces conditions a été introduit initialement pour décrire la rugosité des surfaces^{85,86}. Nous suggérons la forme suivante :

$$\varepsilon(x) = \frac{\varepsilon_0 \xi}{x} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{\xi} \right)^{1/w} \right]^{Hw} \right\} \quad (35)$$

avec w déterminant la largeur du régime de transition entre la zone corrélée et la zone décorrelée (figure 15). Cette fonction satisfait les conditions précédentes puisque les déformations sont constantes pour $x \ll \xi$ (et $H = 1$) et valent ε_0 , alors qu'elles décroissent pour $x \gg \xi$ (et $H = 1$) selon $\varepsilon_0 \xi/x$. L'exposant H dépend de la nature du désordre, lorsque $H \neq 1$ la réponse du matériau à la présence de défauts est non linéaire dans le régime corrélé :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(\frac{x}{\xi} \right)^{H-1}$$

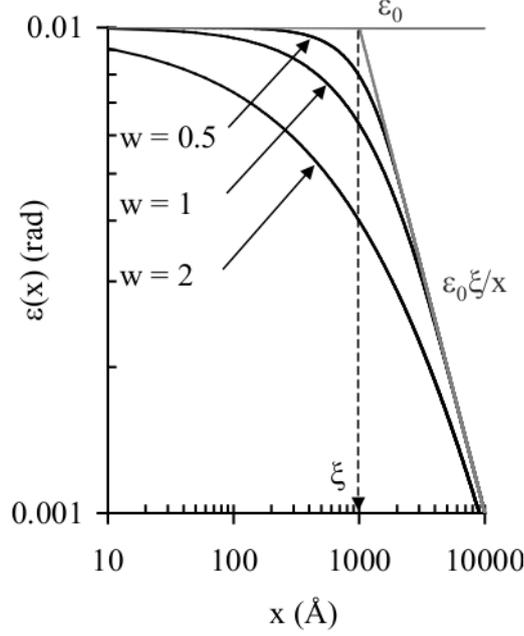


figure 15 : déformations hétérogènes ε en fonction de x pour différentes valeurs de w , en posant $H = 1$,
 $\xi = 1000 \text{ \AA}$ et $\varepsilon_0 = 10^{-2}$.

Finalement, pour des distributions Lévy-stables symétriques, l'intensité diffractée suivant q_x pour une réflexion symétrique $(0,0,h_z)$ devient :

$$I(q_x) = \int dx \cdot V(x,0) \exp\left[-\frac{1}{2} \varepsilon_{xz}^y(x) h_z^y x^y\right] \exp\left[-i(q_x + \bar{e}_{xz} h_z) x\right] \quad (36)$$

Il est à présent aisé de développer l'expression de l'intensité cohérente à l'aide de la condition $x \gg \xi$:

$$I_c(q_x) = R \int dx \cdot V(x,0) \exp\left[-i(q_x + \bar{e}_{xz} h_z) x\right] \quad (37)$$

avec $R = \exp[-\varepsilon_0^y h_z^y / 2]$ le facteur de Debye-Waller statique. L'équation (37) montre que les déformations hétérogènes ont pour effet de diminuer l'intensité cohérente d'un facteur R .

L'intensité du pic diffus s'obtient alors en faisant la différence entre l'intensité totale (équation(36)) et l'intensité cohérente (équation (37)) :

$$I_d(q_x) = \int dx \cdot V(x,0) \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2} \varepsilon_{xz}^y(x) h_z^y x^y\right] - R \right\} \exp\left[-i(q_x + \bar{e}_{xz} h_z) x\right] \quad (38)$$

Lorsque le désordre augmente, R tend vers 0, diminuant ainsi l'intensité du pic cohérent au profit du pic diffus qui s'élargit par l'intermédiaire du terme $\exp[-\varepsilon_{xz}^y(x) h_z^y x^y / 2]$.

Sur la figure 16a est mis en évidence l'influence du paramètre w sur la distribution d'intensité diffractée suivant q_x . On constate que diminuer la largeur de transition entre le régime corrélé et le régime décorrélé se manifeste par une plus nette séparation entre le pic cohérent et le pic

diffus. Ainsi, pour $w = 2$ le pic diffus est plus étalé dans l'espace réciproque. La figure 16b illustre l'influence du paramètre γ sur la forme du profil diffus qui passe de gaussien ($\gamma = 2$) à « super-lorentzien » ($\gamma < 1$). Pour $\gamma = 0,5$ le profil diffus est nettement plus étalé dans l'espace réciproque alors qu'il est plus concentré autour du pic de Bragg pour $\gamma = 2$.

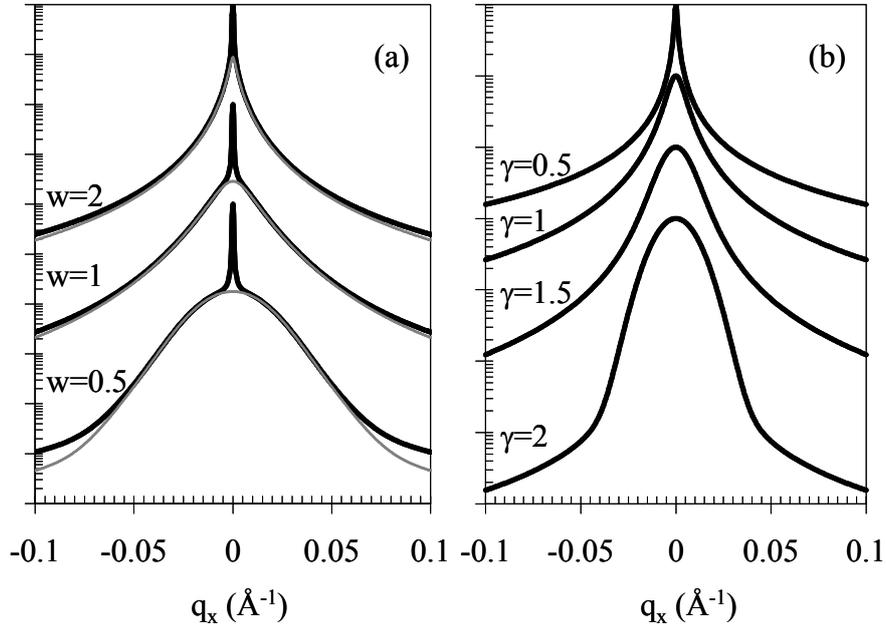


figure 16 : (a) influence du paramètre w sur les profils d'intensité diffracté q_x avec $h = 1 \text{ \AA}^{-1}$, $H = 1$, $\gamma = 2$, $\xi = 100 \text{ \AA}$ et $\varepsilon_0 = 10^{-2}$. Le profil d'intensité total (en noir) est calculé à partir de l'équation (36). Le profil de diffusion diffuse (en gris) est calculé à partir de l'équation (38). (b) Influence du paramètre γ sur les profils diffus d'intensité diffractée q_x avec $h = 1 \text{ \AA}^{-1}$, $H = 1$, $w = 2$, $\xi = 10000 \text{ \AA}$ et $\varepsilon_0 = 10^{-2}$.

3.2.5. Gradients de déformations

Dans la catégorie des déformations hétérogènes, l'exemple le plus courant est probablement celui des gradients de déformations. Ils se traduisent par la variation des paramètres de maille avec l'épaisseur et apparaissent à l'issue d'une relaxation des contraintes non homogène⁸⁷. Dans l'approximation cinématique de la diffraction, la distribution d'amplitude diffusée dans la direction normale est donnée par :

$$E(q_z) = \int_0^\infty dz \cdot \Omega(z) \exp[-i \mathbf{h} \mathbf{u}(z)] \exp(-iq_z z) \quad (39)$$

avec $\mathbf{u}(z)$ le profil de déplacements atomiques suivant z ^{iv}. Ces déplacements affectent l'amplitude diffusée alors qu'en pratique nous mesurons $I = EE^*$. La phase de l'amplitude

^{iv} Notons ici que (x,y,z) sont les coordonnées du vecteur position \mathbf{r} et non du vecteur de corrélation $\Delta \mathbf{r}$.

$[\mathbf{hu}(z)]$ est alors perdue dans l'expérience de diffraction ce qui nous empêche d'obtenir le profil de déplacements par simple inversion de l'intensité diffractée^{88,89}. Au mieux, nous obtenons la différence des déplacements $\mathbf{u}(z)-\mathbf{u}(z+\Delta z)$ en fonction de Δz . Ce problème est généralement résolu à l'aide d'une approche reposant sur l'utilisation d'un modèle a priori où les données expérimentales sont simulées par la méthode des moindres carrés. Lorsque la structure des défauts de la couche est assez bien connue, alors le profil de déformations peut être décrit par un modèle défini à l'avance^{90,91,92}. Dans cette approche, la couche est divisée en lamelles telles que pour chaque lamelle la déformation ε_{zz} est supposée constante. Le problème est alors résolu de façon dynamique à l'aide du formalisme développé par Takagi et Taupin^{30,93,94,95}. Au contraire, lorsque la structure des défauts n'est pas connue, des fonctions arbitraires peuvent être choisies (de type polynômes ou lois de puissance)^{96,97}. Cependant, si la nature des défauts n'est pas connue et qu'il n'existe aucun modèle a priori capable de décrire le profil de déformations, des méthodes plus sophistiquées existent reposant sur les propriétés mathématiques de l'amplitude diffusée, notamment sur le fait que dans l'approximation cinématique l'amplitude est la transformée de Fourier de la densité électronique. Les profils de déformations sont alors obtenus à l'aide d'algorithmes de récupération de phase^{88,89,98,99}. L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle ne repose sur aucun modèle a priori. Néanmoins, elle requiert la mise en œuvre d'un formalisme assez complexe. Nous présentons ici une méthode alternative combinant la simplicité d'une procédure de simulation des moindres carrés et une description versatile du profil de déplacements atomiques ne nécessitant aucune hypothèse quant à sa forme¹⁰⁰. L'approche que nous proposons est basée sur la modélisation du profil de déplacements à l'aide de fonctions « cubic B-splines ».

Sur un intervalle $\{z_1, z_N\}$, une fonction spline de degré m , $S_m(z)$, est définie comme un polynôme de degré m sur chaque intervalle $\{z_i, z_{i+1}\}$ et présente $m-1$ dérivées continues sur tout l'intervalle¹⁰¹. Pour cette raison, ce type de fonctions est couramment utilisé pour l'interpolation de données dans le traitement d'images¹⁰² ou encore en diffusion centrale des rayons X pour la détermination de la distribution en taille de particules¹⁰³.

Pour une réflexion symétrique $\mathbf{h} = (0,0,h_z)$, n'est alors sélectionnée que la composante u_z des déplacements. Dans la représentation B-spline u_z se décompose alors de la façon suivante :

$$u_z(z) = S_m(z) = \sum_i^N w_i B_{i,m}(z) \quad (40)$$

avec w_i le poids de la $i^{\text{ème}}$ B-spline de degré m , $B_{i,m}(z)$. Toute fonction spline est alors déterminée par un ensemble de N poids w_i . En prenant $m = 3$, alors u_z est une fonction cubic B-spline. Chaque fonction B-spline $B_{i,3}(z)$ est définie comme suit : $B_{i,3}(z) = B_{0,3}(z-i)$ avec :

$$B_{0,3}(z) = \begin{cases} \frac{1}{6} z^3 & \text{si } z \in [0,1] \\ \frac{1}{6} (-3z^3 + 12z^2 - 12z + 4) & \text{si } z \in [1,2] \\ \frac{1}{6} (3z^3 - 24z^2 + 60z - 44) & \text{si } z \in [2,3] \\ \frac{1}{6} (4 - z^3) & \text{si } z \in [3,4] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (41)$$

La fonction B-spline $B_{0,3}(z)$ représentée figure 17 est définie sur chaque intervalle $\{z_i, z_{i+1}\}$ comme un polynôme de degré 3.

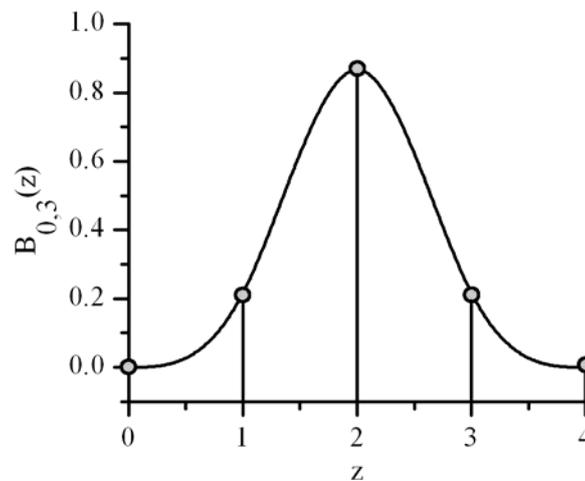


figure 17 : fonction B-spline $B_{0,3}(z)$, les cercles délimitent les intervalles correspondant à chaque polynôme de degré 3 de l'équation (41).

Nous avons choisi les fonctions cubic B-splines car elles sont caractérisées par une contrainte de courbure minimum¹⁰⁴. Ainsi, lors de la simulation de profils q_z expérimentaux, sont évitées toutes les solutions aberrantes présentant de fortes oscillations ou des variations abruptes des déplacements u_z . Ces fonctions ne sont donc pas applicables lorsque des profils à fortes variations de u_z sont attendus, comme dans le cas des multicouches où les paramètres de maille changent de façon abrupte à chaque interface. Des exemples de profils de déplacements calculés à l'aide de 13 fonctions $B_{i,3}(z)$ ($N = 13$) sont représentées figure 18. Le

nombre de fonctions $B_{i,3}(z)$ détermine l'échantillonnage de la courbe $u_z(z)$. Plus N est grand, plus on aura de chance de voir de fines variations de u_z , en contrepartie il y aura d'autant plus de chance que la courbe présente des oscillations aberrantes. Au contraire, si N est trop faible une partie de l'information sera alors perdue. Un bon compromis a été trouvé pour N voisin de 10.

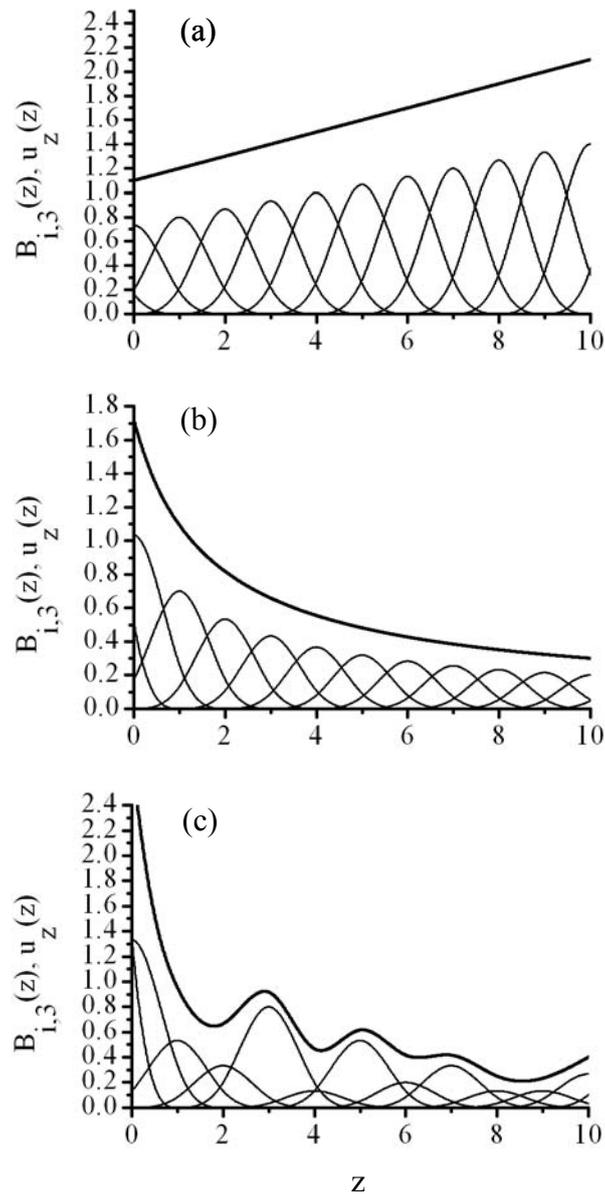


figure 18 : 3 exemples de profils de déplacements $u_z(z)$ (en gras) calculés pour $N = 13$.

La grande versatilité des fonctions cubic B-splines, avec leur propriété de courbure minimum en font un modèle de choix permettant de décrire une grande variété de profils de déplacements.

L'intensité diffractée suivant q_z , pour une couche d'épaisseur t , au voisinage d'une réflexion symétrique se déduit alors des équations (39) et (40) :

$$I(q_z, t) = \left| \int_0^t dz \cdot \Omega(z, t) \exp \left[-i h_z \sum_i^N w_i B_{i,3}(z) \right] \exp(-i q_z z) \right|^2 \quad (42)$$

Les profils d'intensité diffractée q_z correspondant aux profils de déplacements de la figure 18 (a, b, c) sont représentés respectivement figure 19 (b, c, d). Le profil (a) figure 19 correspond à une couche exempte de gradient de déformations.

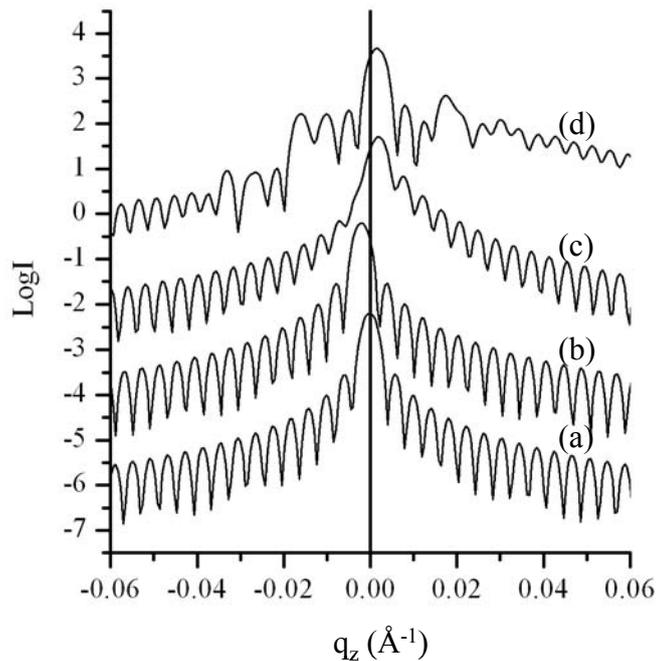


figure 19 : profils d'intensité diffractée q_z calculés à partir de l'équation (42) pour une couche d'épaisseur $t = 50$ nm en considérant $h_z = 6,39 \text{ \AA}^{-1}$ et une convolution par une fonction instrumentale gaussienne d'écart-type $0,01^\circ$. (a) couche exempte de gradient. (b), (c), (d) profils d'intensité diffractée correspondant aux profils de déplacements (a), (b), (c) de la figure 18.

Le gradient de déplacements (a) figure 18 correspond à une déformation homogène suivant z , il induit par conséquent uniquement un décalage de la distribution d'intensité diffractée sans changer sa forme (ce cas correspond à une variation homogène du paramètre de maille a_z). En revanche, les profils de déplacements (b) et (c) figure 18 induisent quant à eux de fortes asymétries de la distribution d'intensité diffractée (figure 19 c et d) et affectent profondément la structure des franges. Ceci montre qu'il est nécessaire d'avoir un bon contraste de franges pour pouvoir extraire le gradient de déformations de l'intensité diffractée. Ce modèle sera mis en œuvre au cours du chapitre 4 où nous discuterons de plus de l'effet d'une contribution cohérente du substrat à l'intensité diffractée. Nous tiendrons également compte des fluctuations en taille des cristallites constituant la couche.

La simulation des profils expérimentaux en vue d'obtenir des informations microstructurales nécessite au préalable de porter une attention particulière à l'acquisition et au traitement des données. Le chapitre suivant est donc consacré à ces aspects expérimentaux. Nous insisterons notamment sur la complémentarité des différentes techniques de diffraction des rayons X utilisées.

Les travaux du Chapitre 1, initiés durant mon stage de DEA, ont donné lieu à la rédaction de deux publications parues en 2006.

[1] A. Boulle, F. Conchon, R. Guinebretière, "Reciprocal space mapping of epitaxial thin films with crystallite size and shape polydispersity", *Acta Crystallographica A*, 62, 11-20, 2006

[2] A. Boulle, R. Guinebretière, O. Masson, R. Bachelet, F. Conchon, A. Dauterive, "Recent advances in high-resolution X-ray diffractometry applied to nanostructured oxide thin films: the case of yttria stabilized zirconia epitaxially grown on sapphire", *Applied Surface Science*, 253, 1, 95-105, 2006

CHAPITRE 2. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE :

VOYAGE DANS L'ESPACE RECIPROQUE

Ces dernières années, les diffractomètres pour couches épitaxiées ont fait l'objet de progrès considérables principalement dus au développement de l'industrie des semi-conducteurs. Le cahier des charges de la réalisation de dispositifs utilisant ces matériaux est particulièrement drastique en matière de qualité cristalline et a ainsi conduit au développement de montages d'une résolution angulaire de l'ordre de quelques millièmes de degré et dont la précision peut atteindre 10^{-9} ($\Delta d/d$). Pour l'étude de couches d'oxydes épitaxiées et nanostructurées un certain nombre de caractéristiques instrumentales sont requises. La diffusion diffuse est souvent très localisées autour des pics de Bragg, ceci implique alors une haute-résolution angulaire et un faisceau monochromatique. Par ailleurs, la forme des cristallites constituant ces couches ou encore les champs de déformations s'y développant induisent une distribution tridimensionnelle de l'intensité diffractée souvent complexe. Par conséquent, les « rocking-curves » monodimensionnelles résultant de l'intégration du signal sont difficilement interprétables. Les couches épitaxiées nécessitent donc l'utilisation d'instruments et de modes d'acquisition qui leurs sont propres.

Après avoir discuté des différents aspects affectant la résolution des diffractomètres (longueur de cohérence, divergence du faisceau de rayons X), nous nous attacherons à décrire les différents modes d'acquisition des données, et plus particulièrement la cartographie de l'espace réciproque qui permet d'accéder à la distribution bidimensionnelle voire tridimensionnelle de l'intensité diffractée. Dans cette partie, une attention particulière sera portée sur la description du diffractomètre haute-résolution développé au laboratoire. Celui-ci est dédié à l'étude microstructurale des couches épitaxiées et est particulièrement bien adapté à la cartographie de l'espace réciproque. Nous passerons également en revue les techniques les plus courantes impliquant les rayons X ainsi que les géométries associées. Pour chaque cas, nous décrirons les zones de l'espace réciproque sondées.

1. COHERENCE DES RAYONS X

1.1. Description du montage de laboratoire

Le diffractomètre avec lequel a été mis en œuvre la cartographie de l'espace réciproque au cours de ce travail a été développé au laboratoire²⁴. Nous le présentons ici de façon succincte afin de détailler par la suite les aspects concernant sa résolution. Ce diffractomètre est représenté figure 20.

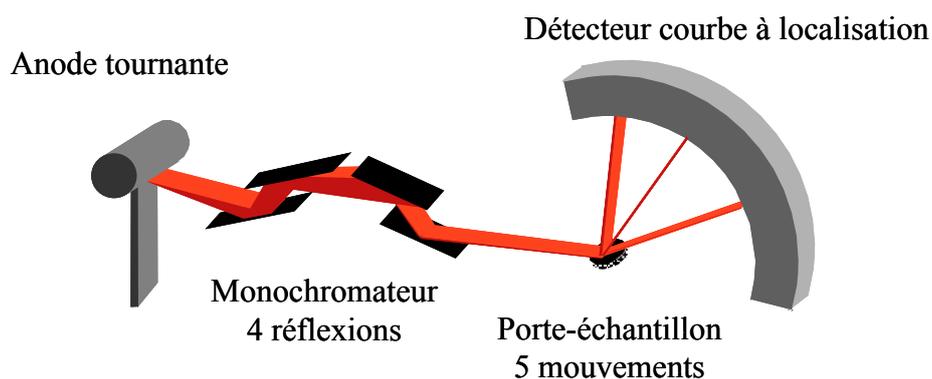


figure 20 : schéma du montage.

Son axe est horizontal. Le plan (x,z) , dit plan équatorial, contient les faisceaux incident et diffracté ainsi que le détecteur. Le faisceau de rayons X est produit par un générateur à anode tournante de cuivre fonctionnant sous une puissance de 18 kW ($60 \text{ kV} \times 300 \text{ mA}$). Celui-ci délivre un faisceau linéaire de $100 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et de 10 mm de longueur. Le faisceau divergent issu de cette source irradie un monochromateur de type « Bartels »^{105,106} à quatre réflexions sur des cristaux de germanium (220). Il est réglé de façon à sélectionner la composante $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ du doublet K_{α} du cuivre. Finalement, le faisceau issu du monochromateur présente une divergence équatoriale ($\alpha_0 = 12 \text{ arcsec}$) et une dispersion spectrale ($\Delta\lambda/\lambda = 1,4 \cdot 10^{-4}$) très faibles.

Les échantillons sont positionnés sur un porte-échantillon comportant cinq mouvements (figure 21) permettant l'orientation des échantillons avec une précision du millième de degré. Il est placé sur une équerre équipée d'une rotation ω définissant l'angle d'incidence. Sur cette rotation, une translation Z permet d'amener l'échantillon sur l'axe du montage. La translation Z est montée sur la rotation ϕ , d'axe perpendiculaire au plan de l'échantillon. Enfin, deux

berceaux χ_1 et χ_2 permettent d'amener n'importe quelle famille de plans perpendiculairement à l'axe ϕ .

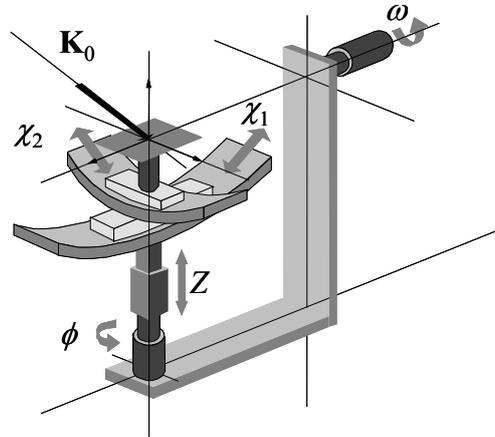


figure 21 : schéma du porte-échantillon équipé de 5 mouvements.

Les faisceaux diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur courbe à localisation spatiale de rayon de courbure 250 mm et d'ouverture axiale (perpendiculairement au plan de diffraction) 8 mm^{107,108,109}. L'anode est constituée d'une lame métallique courbée entre deux blocs isolants. La cathode est composée de fines bandelettes de cuivre. L'enceinte du détecteur est remplie d'un mélange gazeux d'argon (85%) et d'éthane (15%) sous une pression de 6,5 bars. L'événement ionisant est localisé à l'aide d'une ligne à retard. Le détecteur fonctionne en mode 8192 canaux. Ainsi, la position de l'événement ionisant étant codé sur 8V, la précision de détection de chaque canal est de l'ordre de 1mV. De plus, chaque canal couvre une zone angulaire en 2θ de $0,0146^\circ$.

L'obtention de données fiables et interprétables nécessitent non seulement un réglage minutieux de l'échantillon mais aussi une résolution suffisamment élevée. Ainsi la « sonde » avec laquelle est balayée l'objet que l'on explore dans l'espace réciproque doit être la plus faible possible afin de pouvoir différencier deux événements très proches l'un de l'autre. La résolution est associée à la cohérence du faisceau de rayons X. Ces deux notions font l'objet des paragraphes suivants.

1.2. Longueurs de cohérence

Une expérience de diffraction des rayons X requiert une cohérence suffisante de la source de rayons X. Dans le chapitre précédent, le faisceau de rayons X a été considéré de façon

implicite comme une onde plane infinie parfaitement monochromatique de la forme $E(\mathbf{r},t) = E_0 \exp[i(\mathbf{K}\mathbf{r} - \omega t)]$ avec $|\mathbf{K}| = 2\pi/\lambda$. Ce cas idéal correspond à une longueur de cohérence infinie. Dans la pratique, le faisceau présente une certaine largeur spectrale et une direction de propagation qui n'est pas unique. Ces deux propriétés sont quantifiées par la longueur de cohérence longitudinale (ou temporelle) $L_{//}$ et la cohérence transverse (ou spatiale) L_{\perp} . Les longueurs de cohérence correspondent aux distances pour lesquelles les ondes sont en opposition de phase et donc interfèrent de façon destructive. L'introduction d'éléments optiques sur le trajet du faisceau peut également modifier les propriétés de cohérence de celui-ci¹¹⁰. Dans ce cas, les équations données ci-dessous ne sont pas valides. Nous ne considérons ici que la longueur de cohérence dans le plan de diffraction³⁶.

Une onde plane monochromatique a une phase constante dans un plan perpendiculaire à son vecteur d'onde \mathbf{K} . Deux ondes monochromatiques se propageant dans deux directions différant d'un angle $\Delta\theta$ présenteront un déphasage de π dans ce plan à une distance L_{\perp} appelée longueur de cohérence transverse¹¹¹ :

$$L_{\perp} = \frac{2\pi}{K \Delta\theta} = \frac{\lambda}{\Delta\theta} \quad (43)$$

$\Delta\theta$ est l'angle sous-tendu par les faisceaux lorsque l'on regarde la source de rayons X depuis un point fixe de l'échantillon. Cet angle correspond à la divergence équatoriale (α_0) et dépend des ouvertures verticale et horizontale de la source. Pour une distribution gaussienne de l'intensité on obtient^v :

$$L_{\perp} = \frac{\lambda R}{s} \left(\frac{2 \ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \quad (44)$$

R est la distance entre la source de rayons X et l'échantillon et s est la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne. Sur certaines lignes à l'ESRF, la longueur de cohérence transverse peut atteindre $L_{\perp} \approx 200 \mu\text{m}$ avec $R = 46 \text{ m}$ et $s = 0,02 \text{ mm}$. Pour notre montage de laboratoire, L_{\perp} a été estimée (après les éléments optiques) à partir de l'équation (43) : $L_{\perp} = 2\pi/\Delta K = 2,7 \mu\text{m}$, ΔK représentant la résolution dans le plan de diffraction et se définissant par $\Delta K = K_0 \alpha_0$ avec $K_0 = 2\pi/\lambda$ et $\alpha_0 = 12 \text{ arcsec}$ (soit $0,0033^\circ$).

^v L'équation (43) dépend de la géométrie de la source. L'équation (44) correspond à une distribution gaussienne, pour une distribution rectangulaire de base a on a $L_{\perp} = \lambda R/a$.

La cohérence transverse ne dépend que de facteurs géométriques, ce qui n'est pas le cas de la cohérence longitudinale qui n'est liée qu'à la largeur spectrale du faisceau de rayons X. Elle se définit comme la cohérence des ondes selon leur direction de propagation. Considérons deux ondes de longueurs d'onde λ et $\lambda + \Delta\lambda$, partant d'un même point. A une distance $L_{//}$ du point de départ elles seront en opposition de phase. Si la première a fait N oscillations, alors la deuxième en aura fait $N + 1/2$ ce qui se traduit par $L_{//} = N\lambda = (N + 1/2)(\lambda + \Delta\lambda)$. Finalement :

$$L_{//} \approx \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \quad (45)$$

Les valeurs de $L_{//}$ sont de l'ordre de quelques micromètres. Pour notre diffractomètre, $L_{//} = 0,55 \mu\text{m}$, avec $\Delta\lambda/\lambda = 1,4 \cdot 10^{-4}$.

1.3. Longueurs de cohérence sur l'échantillon

La longueur de cohérence totale est donnée par les projections de L_{\perp} et $L_{//}$ sur la surface de l'échantillon, celles-ci sont données ci-dessous :

$$L_{\perp}^{\text{eff}} = \frac{L_{\perp}}{\sin\omega_0} \quad (46)$$

$$L_{//}^{\text{eff}} = \frac{L_{//}}{\cos\omega_0} \quad (47)$$

Lors d'expériences de diffraction réalisées en incidence rasante, l'angle d'incidence, ω_0 (figure 22), est de l'ordre de quelques dixièmes de degré. Ceci se traduit par une forte augmentation de la longueur de cohérence transverse. Quelques groupes^{112,113} ont montré qu'elle pouvait atteindre $L_{\perp}^{\text{eff}} = 60 \mu\text{m}$. Dans notre cas, les angles d'incidence sont typiquement voisins de 20° , la longueur de cohérence effective peut être calculée à partir d'une expression équivalente à l'équation (46) : $L_{\perp}^{\text{eff}} = 2\pi/\Delta Q = 4 \mu\text{m}$ avec $\Delta Q = \alpha_0 Q$. Cette longueur est élevée, la cohérence de notre montage est donc bien adaptée à l'étude des matériaux nanométriques imparfaits considérés dans ce travail.

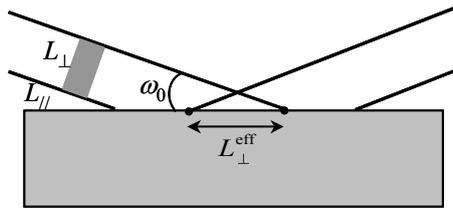


figure 22 : projection des longueurs de cohérence L_{\perp} et L_{\parallel} sur la surface de l'échantillon définissant la longueur de cohérence effective : L_{\perp}^{eff} .

1.4. Influence du détecteur à localisation

La longueur de cohérence précédemment introduite, L_{\perp}^{eff} , représente la longueur cohérente d'illumination sur l'échantillon. Lorsqu'un détecteur à localisation est utilisé, la résolution de celui-ci doit également être prise en compte. En effet, la longueur de cohérence transverse (équation (43)) a été déterminée à partir de l'ouverture effective de la source (dans le plan de diffraction) vue depuis un point fixe de l'échantillon. De façon analogue, nous pouvons définir une ouverture effective de chaque canal du détecteur vue depuis un point fixe de l'échantillon. Sur notre diffractomètre, les faisceaux diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur courbe à localisation de rayon de courbure $R = 250$ mm. Il se divise en 8192 canaux, chacun couvrant une zone angulaire de $\alpha_h = 0,0146^\circ$, ce qui équivaut à une taille du plus petit élément de résolution de $s = 64$ μm . De plus, d'autres facteurs contribuent à détériorer la résolution du détecteur. Le plus significatif est l'incertitude sur la mesure de l'évènement ionisant. En effet, dans le régime de fonctionnement du détecteur, la taille de l'avalanche est proche de $0,0344^\circ$ soit 150 μm . La taille effective du plus petit élément de résolution du détecteur, s_{eff} , s'obtient alors en convoluant l'effet de taille du canal et l'effet de taille de l'avalanche. Finalement, $s_{\text{eff}} = 161$ μm . Le bruit électronique présent dans le système de codage contribue également à diminuer la résolution. La position de l'évènement ionisant étant codée sur 8V, en mode 8192 canaux, chaque canal est codé avec une précision de l'ordre de 1mV. Un bruit de quelques millivolts entraîne une augmentation de s_{eff} et ainsi une diminution de la résolution. Cependant, nous allons montrer que l'influence de cette faible résolution est très localisée dans l'espace réciproque. En effet, une simple longueur ne suffit pas à qualifier les performances de l'appareil, il faut prendre en compte la forme tridimensionnelle de l'élément de résolution.

Lorsque la longueur de cohérence de l'échantillon est inférieure ou égale à la longueur de cohérence du faisceau sur l'échantillon, la distribution d'intensité observée ne dépend que de l'échantillon. Si celui-ci est un monocristal parfait, on observe alors des pics de Bragg très étroits. S'il présente un certain désordre (rugosité de surface, structure en domaines...) alors ceci se manifeste par un élargissement de la distribution d'intensité diffractée. De plus, si la longueur de cohérence du faisceau incident devient assez faible, elle peut être inférieure à la dimension caractéristique du défaut que l'on cherche à étudier. Cette dimension devient alors inaccessible. Dans l'espace réciproque, ceci revient à intégrer un nœud avec une taille de sonde de résolution plus grande que le nœud (ou plus grande que la distance entre deux évènements caractéristiques du défaut).

1.5. Élément de résolution tridimensionnel

Comme nous l'avons défini précédemment, la cohérence est inversement proportionnelle à la résolution. Cependant, une seule longueur ne permet pas d'évaluer les performances d'un appareil. Comme nous souhaitons déterminer la structure tridimensionnelle des nœuds de l'espace réciproque, il est alors nécessaire de définir la résolution de l'appareil en trois dimensions. L'ensemble des aberrations instrumentales : la divergence axiale (Ψ), la divergence équatoriale (α_0), l'ouverture du détecteur (α_h), la largeur spectrale, etc., constitue le profil instrumental. La largeur du profil instrumental est généralement choisie comme mesure de la résolution. Celle-ci se définit comme la distance en-deça de laquelle deux évènements sont indiscernables. Contrairement à la diffraction sur poudres où la résolution n'a qu'une dimension (et peut donc se ramener qu'à une seule longueur), celle-ci devient plus complexe en diffraction sur couches où l'on parle d'élément tridimensionnel de résolution¹⁰. Il est défini comme le volume sur lequel est intégré le nœud du réseau réciproque pour chaque point de mesure. De ce fait, deux signaux espacés d'une longueur comprise dans ce volume sont indiscernables. Chaque aberration instrumentale a une influence sur la forme du volume de résolution. Ceci est illustré figure 23.

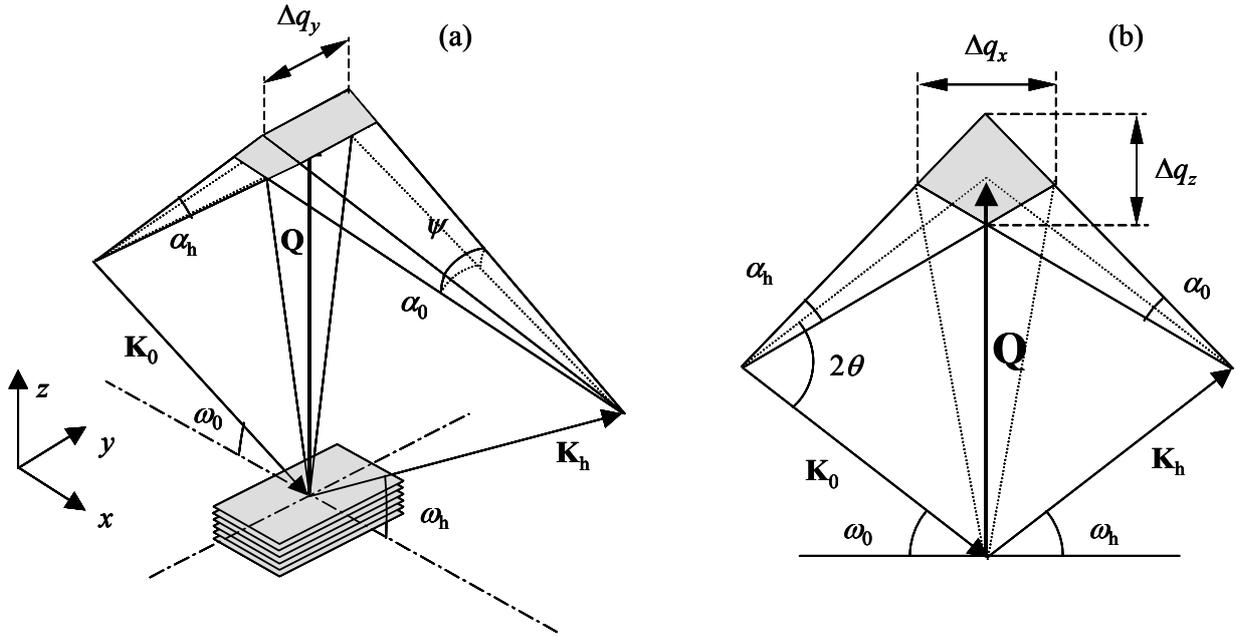


figure 23 : (a) élément de résolution tridimensionnel. (b) coupe dans le plan (x,z).

En raison d'une forte divergence axiale ($\Psi \approx 1^\circ$) le volume de résolution a la forme d'un barreau perpendiculaire au plan de diffraction de dimension $\Delta q_y = \Psi.K_0$. Les dimensions Δq_x et Δq_z du parallélépipède de la figure 23(b) se déduisent de façon géométrique :

$$\Delta q_x^{(2)} = K^{(2)} \left(\alpha_0 \sin^{(2)} \omega_0 + \alpha_h \sin^{(2)} \omega_h \right) \quad (48)$$

$$\Delta q_z^{(2)} = K^{(2)} \left(\alpha_0 \cos^{(2)} \omega_0 + \alpha_h \cos^{(2)} \omega_h \right) \quad (49)$$

en supposant une superposition linéaire (ou quadratique ⁽²⁾) des effets des faisceaux incident et diffracté. Dans notre cas, $\alpha_0 = 0,0033^\circ$ et $\alpha_h = 0,0146^\circ$, ainsi pour la raie (111) du silicium le parallélépipède a pour dimensions dans le plan de diffraction : $\Delta q_x = 1,05.10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ et $\Delta q_z = 4,14.10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Ces considérations permettent d'expliquer un artéfact de mesure observé sur les cartographies de l'espace réciproque : la traînée du détecteur. Elle est directement liée à la résolution de celui-ci puisqu'elle résulte de la forte ouverture du détecteur devant la très faible divergence équatoriale. Elle se manifeste par une bande d'intensité le long de la direction 2θ du détecteur. C'est le long de cette bande que la cohérence est réduite.

2. BALAYAGES DANS L'ESPACE RECIPROQUE

2.1. La sphère de résolution

Comme nous l'avons vu au cours du premier chapitre, l'intensité diffractée est fonction du vecteur de diffusion \mathbf{Q} . A l'aide de la figure 24, on obtient géométriquement les composantes Q_x et Q_z du vecteur de diffusion en géométrie coplanaire :

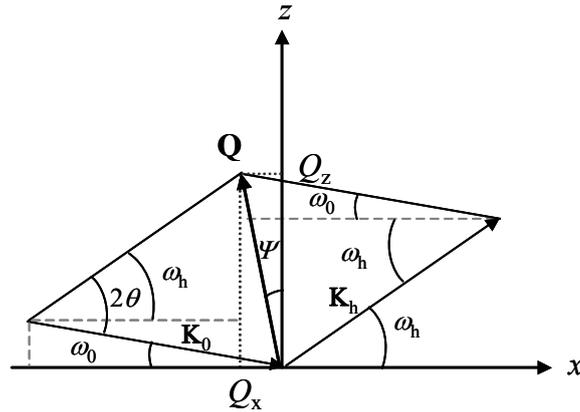


figure 24 : définition du vecteur de diffusion \mathbf{Q} en géométrie coplanaire à partir des angles d'incidence (ω_0) et d'émergence (ω_h).

$$Q_x = K (\cos \omega_h - \cos \omega_0) = 2 K \sin \theta \sin \Psi$$

$$Q_z = K (\sin \omega_h + \sin \omega_0) = 2 K \sin \theta \cos \Psi \quad (50)$$

avec $\theta = (\omega_0 + \omega_h)/2$ et $\Psi = \omega_0 - \theta = (\omega_0 - \omega_h)/2$ l'angle d'asymétrie des plans cristallins, c'est à dire l'angle entre la surface et les plans considérés.

Des expressions similaires sont obtenues en géométrie non-coplanaire (le plan de diffraction n'est plus le plan (Q_x, Q_z)) :

$$Q_x = K (\cos \omega_h \cos \theta_h - \cos \omega_0 \cos \theta_0)$$

$$Q_y = K (\cos \omega_h \sin \theta_h + \cos \omega_0 \sin \theta_0)$$

$$Q_z = K (\sin \omega_h + \sin \omega_0) \quad (51)$$

avec θ_0 et θ_h les angles d'incidence et d'émergence dans le plan de l'échantillon.

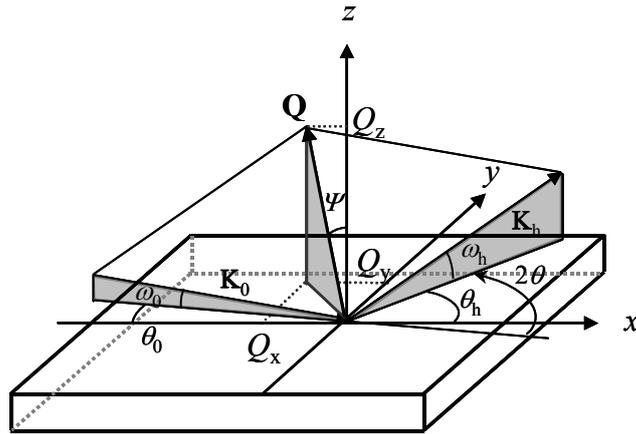


figure 25 : définition du vecteur de diffusion \mathbf{Q} en géométrie non-coplanaire à partir des angles d'incidence (ω_0, θ_0) et d'émergence (ω_h, θ_h) .

L'espace réciproque peut être sondé en choisissant des directions appropriées pour les vecteurs d'onde incident et diffracté. Il y a cependant quelques restrictions sur les régions accessibles de l'espace réciproque.

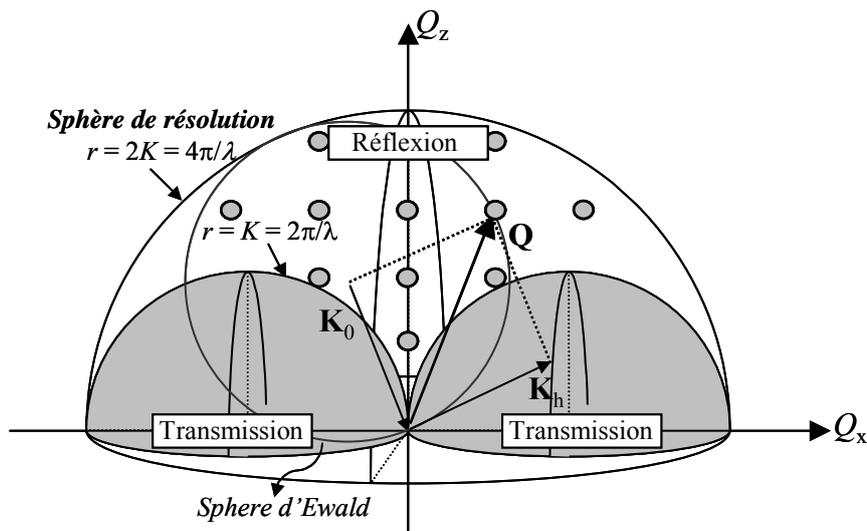


figure 26 : la sphère de résolution : schéma de la zone de l'espace réciproque accessible par diffraction. Les zones de Laue, accessibles uniquement en transmission sont représentées en gris.

La longueur maximum du vecteur de diffusion étant donnée par $2\theta = 180^\circ$ i.e. $|\mathbf{Q}| = 2K$, la zone accessible par l'extrémité des vecteurs de diffusion est restreinte à une hémisphère de rayon $r = 2K$, appelée sphère de résolution (figure 26). De plus, pour des raisons d'encombrement spatial, les échantillons sont souvent étudiés en réflexion. Les géométries en réflexion excluent alors les zones de Laue (hémisphères grisées de rayon $r = K$) de la zone accessible. Ces dernières ne sont accessibles que pour des géométries en transmission et

correspondent à un angle d'incidence négatif (hémisphère de gauche) ou un angle d'émergence négatif (hémisphère de droite).

2.2. Positionnement des plans cristallins

La cartographie de l'espace réciproque requiert un réglage minutieux préalable de l'orientation des plans cristallins de l'échantillon afin de ne pas distordre l'image du nœud du réseau réciproque. Pour ce faire, nous utilisons les deux berceaux χ_1 et χ_2 présentés au paragraphe 1.1. Pour des raisons d'encombrement du porte-échantillon, le réglage des berceaux ne peut s'effectuer par retournement de 180° de l'échantillon autour de l'axe ϕ . Pour contourner cet écueil, une procédure de réglage spécifique a été mise en place précédemment¹¹⁴. Nous la rappelons succinctement ici.

Définissons tout d'abord deux repères, l'un attaché au laboratoire et l'autre au cristal. Le référentiel attaché au laboratoire a son axe x le long de la direction du faisceau incident, et l'axe y le long de l'axe du diffractomètre. L'axe z est choisi de manière à ce que le trièdre soit direct. L'axe z du référentiel lié au cristal est parallèle à la normale aux plans. Trois autres repères sont liés aux mouvements ω , ϕ et χ_1 , de telle sorte qu'il est possible de passer du référentiel du laboratoire à celui du cristal par une série de rotations :

$$\mathbf{V}_{lab} \xrightarrow{\Omega} \mathbf{V}_\omega \xrightarrow{\Phi} \mathbf{V}_\phi \xrightarrow{\mathbf{X}_1} \mathbf{V}_{\chi_1} \xrightarrow{\mathbf{X}_2} \mathbf{V}_c$$

\mathbf{V} est un vecteur colonne exprimé dans chaque repère. Ω , Φ , \mathbf{X}_1 et \mathbf{X}_2 sont les matrices de rotation de chacun des mouvements :

$$\Omega = \begin{pmatrix} \cos \omega & 0 & -\sin \omega \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \omega & 0 & \cos \omega \end{pmatrix}, \quad \Phi = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{X}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \chi_1 & -\sin \chi_1 \\ 0 & \sin \chi_1 & \cos \chi_1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X}_2 = \begin{pmatrix} \cos \chi_2 & 0 & -\sin \chi_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \chi_2 & 0 & \cos \chi_2 \end{pmatrix}.$$

Pour un cristal taillé strictement parallèlement à une famille de plans et parfaitement monté alors tous les angles sont amenés à 0 et tous ces repères deviennent confondus.

La méthode de réglage consiste à chercher la position de Bragg d'une famille de plans quelconque, par exemple la famille de plans parallèles à la surface. La condition de diffraction s'écrit :

$$\sin\theta = -\mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{n} \text{ et } \mathbf{u}_0 = \frac{\mathbf{K}_0}{K_0}$$

avec θ l'angle de Bragg, $\mathbf{u}_0 = (1,0,0)$ un vecteur unitaire ayant la direction du faisceau incident, et $\mathbf{n} = (0,0,1)$ la normale aux plans cristallins. Dans l'équation précédente, \mathbf{u}_0 est exprimé dans le référentiel du laboratoire alors que \mathbf{n} est exprimé dans le référentiel du cristal. En utilisant la série de transformations matricielles décrites plus haut, il est possible d'exprimer la condition de diffraction uniquement dans le référentiel du laboratoire :

$$\mathbf{u}_{0,\text{lab}}^T \Omega \Phi \mathbf{X}_1 \mathbf{X}_2 \mathbf{n}_c = -\sin\theta$$

soit encore

$$\sin\theta = \cos\omega \left(\cos\phi \sin\chi_2 + \sin\phi \sin\chi_1 \cos\chi_2 \right) + \sin\omega \cos\chi_1 \cos\chi_2$$

et finalement :

$$\omega = \sin^{-1} \left(\frac{BC - A \sqrt{A^2 + B^2 + C^2}}{A^2 + B^2} \right) - \omega_0 \quad (52)$$

avec $A = \cos\phi \sin\chi_2 + \sin\phi \sin\chi_1 \cos\chi_2$, $B = \cos\chi_1 \cos\chi_2$, $C = \sin\theta$ et ω_0 correspond à la position du moteur ω pour lequel l'angle d'incidence sur la famille de plans cristallins est nul. C'est une constante du montage. Ainsi le réglage $(\omega_0, \chi_{1,c}^0, \chi_{2,c}^0)$ pour lequel l'échantillon est en position de Bragg quelle que soit la valeur de l'angle ϕ peut s'obtenir en résolvant l'équation (52) pour au moins trois valeurs du couple (ω, ϕ) . Cependant, la valeur de l'angle d'incidence mesurée pour laquelle la famille de plans diffracte dépend de la qualité du réglage. Celui-ci doit donc être effectué de façon itérative jusqu'à ce que la valeur de ω mesurée soit invariante en fonction de ϕ . Un exemple d'ajustement de l'équation (52) à un ensemble de points expérimentaux (ω, ϕ) est donné figure 27.

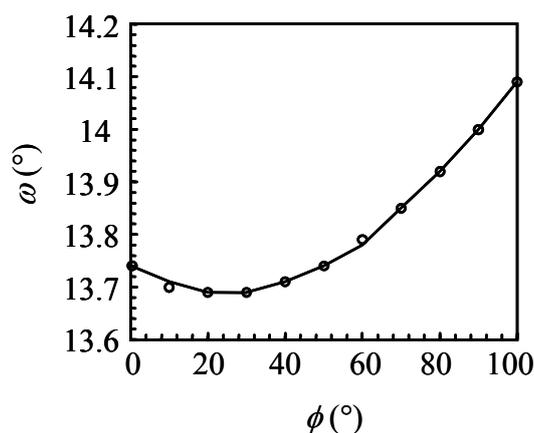


figure 27 : ajustement de l'équation (52) aux données expérimentales.

2.3. Positionnement de la surface

En réflectométrie des rayons X, le positionnement de la surface est essentiel. Le réglage précédent s'appuyant sur la diffraction n'est d'aucune aide puisque dans la majorité des cas la surface n'est pas strictement parallèle aux plans cristallins. Cependant, la différence angulaire entre ces deux types de réglage permet d'accéder à l'angle de taille¹¹⁴. Pour aligner la surface de l'échantillon avec la direction du faisceau incident nous utilisons soit la mesure angulaire d'un faisceau réfléchi¹¹⁵ pour un angle d'incidence donné, soit nous procédons par ombrage du faisceau incident. La position des faisceaux réfléchis dépendant de la hauteur de l'échantillon²⁴, un mauvais positionnement vertical de celui-ci risque de biaiser le réglage. De surcroît, ce réglage ne s'applique pas dans le cas d'échantillons dont la surface n'est pas parfaitement polie. La seconde méthode est donc plus adaptée à ce réglage. Elle correspond en fait à un cas particulier du réglage des plans cristallins pour lequel l'angle θ est nul. Il s'agit de faire tourner l'échantillon en ω dans le faisceau incident afin de faire passer l'intensité par un maximum. La position de ce maximum correspond à l'alignement exact de la surface avec le faisceau pour un angle ϕ donné. L'altitude de l'échantillon est ensuite ajustée de telle sorte que l'intensité mesurée soit égale à la moitié de l'intensité du faisceau incident^{27,116}. En raison de la finesse du faisceau, cette méthode permet un réglage extrêmement précis de l'altitude de l'échantillon. Enfin, l'équation (52) est ajustée à un jeu de valeurs (ω, ϕ) de manière à obtenir le réglage $(\omega_0, \chi_{1,s}^0, \chi_{2,s}^0)$ pour lequel la surface est parallèle au faisceau incident pour toute valeur de ϕ .

2.4. Cartographie de l'espace réciproque

Une carte de l'espace réciproque est constituée d'un ensemble de sections. Deux modes d'acquisition des sections de l'espace réciproque sont utilisés en géométrie coplanaire¹¹⁷. Le premier mode consiste à enregistrer l'intensité diffractée dans une direction 2θ fixe, c'est à dire pour une valeur fixe du vecteur de diffusion \mathbf{Q} , en fonction de l'angle d'incidence ω . Ce type de section est appelé section transversale ou encore balayage ω (figure 28a).

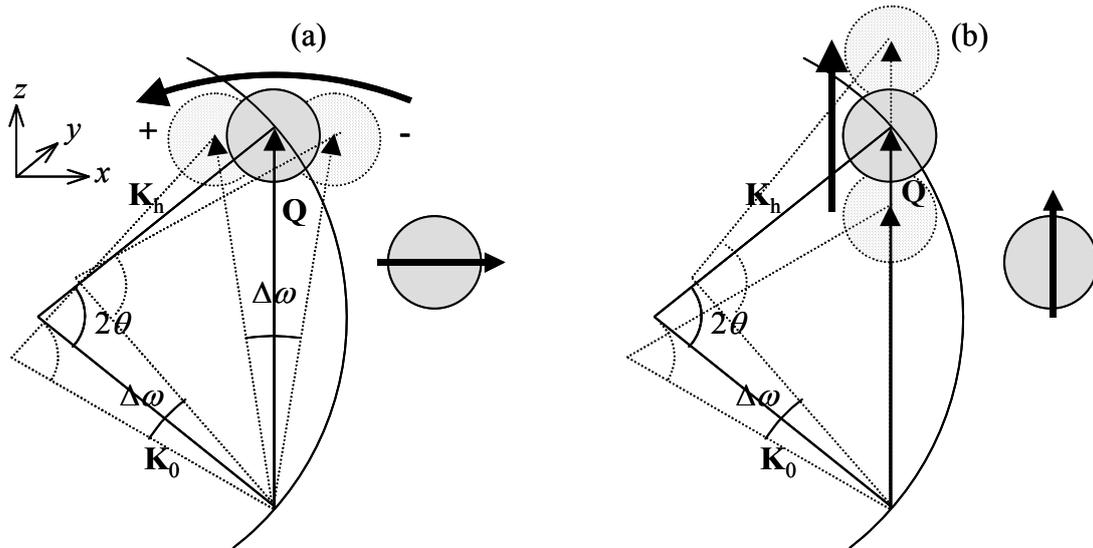


figure 28 : (a) section transversale et (b) longitudinale.

Ainsi, lorsque l'on tourne l'échantillon de $\Delta\omega$ autour de la position de Bragg, le nœud de l'espace réciproque traverse la sphère d'Ewald selon une trajectoire quasiment horizontale. Une succession de balayages ω enregistrés pour différentes valeurs de 2θ permet alors de décrire l'ensemble du nœud dans le plan (Q_x, Q_z) . Les sections longitudinales sont représentées figure 28b, elles s'obtiennent en enregistrant l'intensité diffractée à un angle 2θ égal au double de l'angle d'incidence ω . Ce mode d'acquisition est aussi appelé balayage $\theta - 2\theta$. Cette fois, lorsque le nœud traverse la sphère d'Ewald, le vecteur de diffusion \mathbf{Q} reste colinéaire à \mathbf{h} . Autrement dit, la trajectoire du nœud à travers la sphère d'Ewald est verticale. Finalement, un ensemble de sections longitudinales à différentes valeurs de Q_x permet de décrire totalement le nœud dans le plan (Q_x, Q_z) .

2.5. Cartographie de l'espace réciproque à l'aide d'un détecteur courbe à localisation

Notre diffractomètre est doté d'un détecteur courbe à localisation. L'utilisation d'un tel détecteur permet une acquisition rapide de cartographies du réseau réciproque. En effet, pour

chaque angle d'incidence ω , l'intensité est mesurée simultanément sur les 8192 canaux du détecteur. Ainsi, nous enregistrons l'intensité correspondant à toute l'intersection du nœud du réseau réciproque par la sphère d'Ewald (figure 29). La durée d'acquisition correspond alors à celle requise pour effectuer un seul balayage ω . L'ensemble des intersections 2θ obtenues pour chaque angle ω permet de décrire la distribution bidimensionnelle d'intensité du nœud (figure 29b).

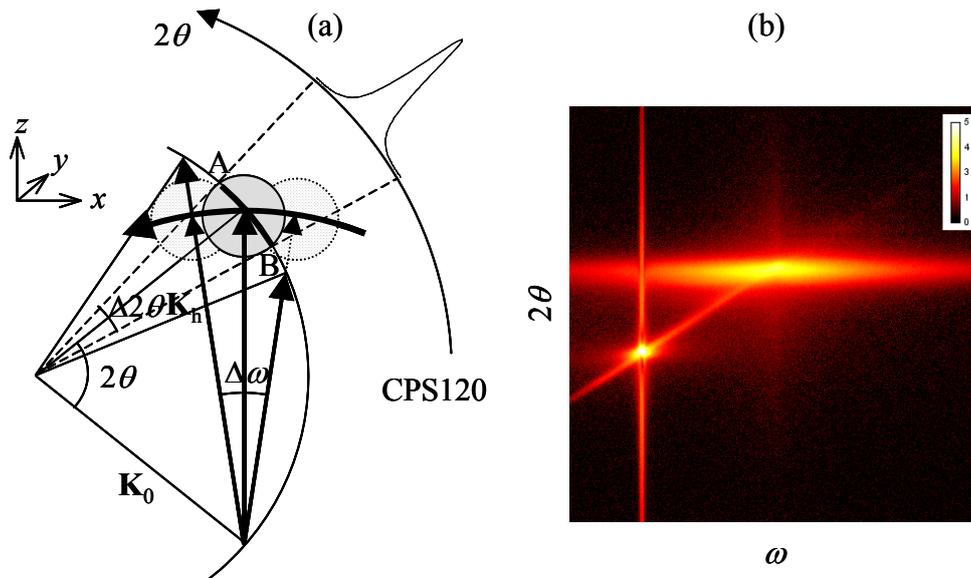


figure 29 : (a) principe de la cartographie de l'espace réciproque, (b) cartographie dans le repère $(\omega, 2\theta)$.

Nous obtenons finalement un tableau de points exprimés dans un repère $(\omega, 2\theta)$. Généralement, les cartographies du réseau réciproque sont représentées en unité du réseau réciproque à l'aide des composantes suivant x et z du vecteur de diffusion, Q_x et Q_z , ou bien à l'aide des indices de Miller H et L . Les expressions de Q_x et Q_z sont données par l'équation (50).

Remarquons que si la trajectoire de l'extrémité du vecteur \mathbf{Q} est quasiment parallèle à l'axe x lors d'un balayage ω , la direction de l'intersection du nœud avec la sphère d'Ewald (représentée par l'arc AB) n'est pas parallèle à l'axe z (sauf aux très faibles angles). On obtient donc une image déformée dans le repère $(\omega, 2\theta)$ comme le montre la figure 29b. Notons sur cette cartographie que la bande d'intensité parallèle à l'axe 2θ correspond à la traînée du détecteur (paragraphe 1). Pour obtenir l'image réelle du nœud, il faut convertir les données brutes dans le repère (Q_x, Q_z) à l'aide des relations précédentes. Cependant, un maillage rectangulaire en $(\omega, 2\theta)$ ne correspond pas à un maillage rectangulaire en (Q_x, Q_z) . Or, cette représentation matricielle est indispensable pour l'affichage. Lors de la procédure de

traitements des données, le tableau de points $(\omega, 2\theta)$ subit alors une étape d'interpolation par une triangulation de Delaunay¹¹⁸ (figure 30). Nous choisissons la taille de la maille élémentaire constituant la base du maillage carré final (réseau en noir figure 30) : ΔQ . Le maillage irrégulier (réseau en gris) est ensuite partitionné en triangles (rouge). Les trois sommets de chaque triangle définissent un plan dont on peut alors calculer l'équation. Il est ainsi aisé de trouver les coordonnées de n'importe quel point du maillage carré dans ce plan.

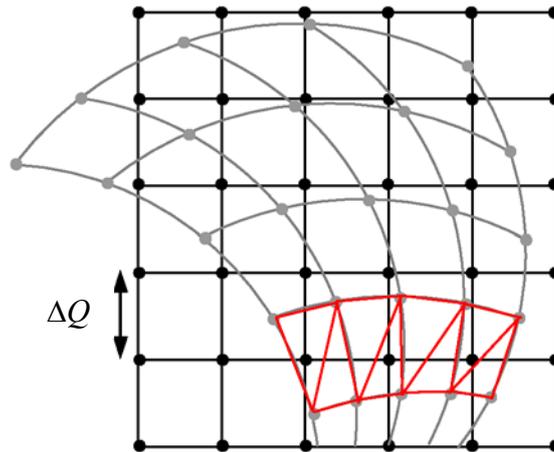


figure 30 : triangulation de Delaunay, le réseau $(\omega, 2\theta)$ est représenté en gris et le réseau (Q_x, Q_z) en noir.

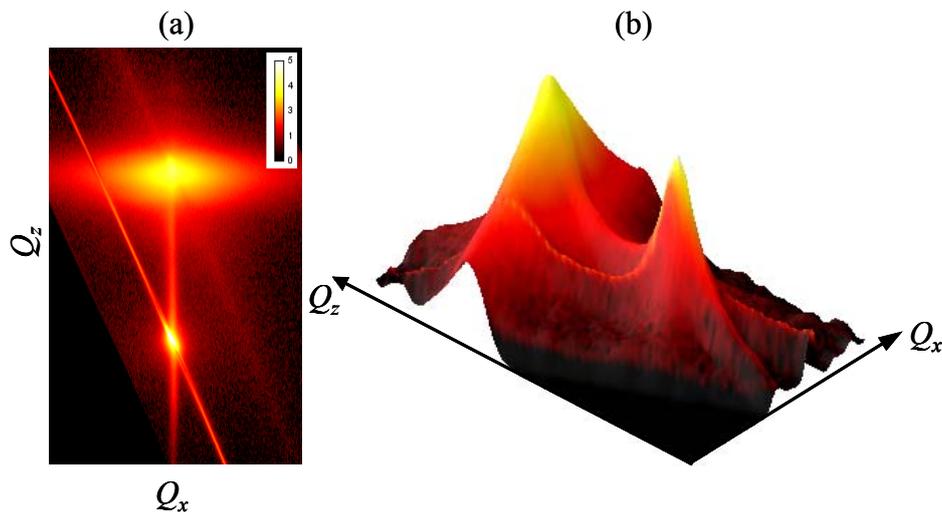


figure 31 : données interpolées; (a) projection dans le plan (Q_x, Q_z) , (b) tracé 3D.

A l'issue de ces différents traitements, on obtient la cartographie représentée sur la figure 31.

3. TECHNIQUES DE DIFFRACTION/DIFFUSION DES RAYONS X

3.1. Diffraction en géométrie coplanaire

Le terme coplanaire signifie que le plan de diffraction, défini par les vecteurs d'onde incident et diffracté (\mathbf{K}_0 et \mathbf{K}_h), coïncide avec le plan d'incidence des rayons X, défini par le vecteur d'onde incident \mathbf{K}_0 et la normale à la surface z . Par conséquent, dans cette géométrie, seul le plan (Q_x, Q_z) de la sphère de résolution est pris en compte. La section correspondante est représentée figure 32. L'utilisation d'un détecteur courbe (représenté par l'arc de cercle en trait gras) permet comme nous l'avons mentionné plus haut d'enregistrer simultanément l'intensité diffractée le long de ω_h (ou 2θ). Une rotation ϕ de l'échantillon permet alors d'enregistrer la distribution tridimensionnelle d'intensité diffractée (chapitre 3). Ce type de géométrie permet d'accéder à des informations concernant la forme et la taille des cristaux, la composition chimique, ou encore l'état de déformation dans le plan (x,z) ^{119,120,121}. Elle a non seulement été mise en œuvre au laboratoire, à l'aide du montage décrit précédemment, mais aussi à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur la ligne de lumière BM02. Le montage utilisé sur cette ligne de lumière est représenté sur la figure 33. Il est très proche du montage de laboratoire.

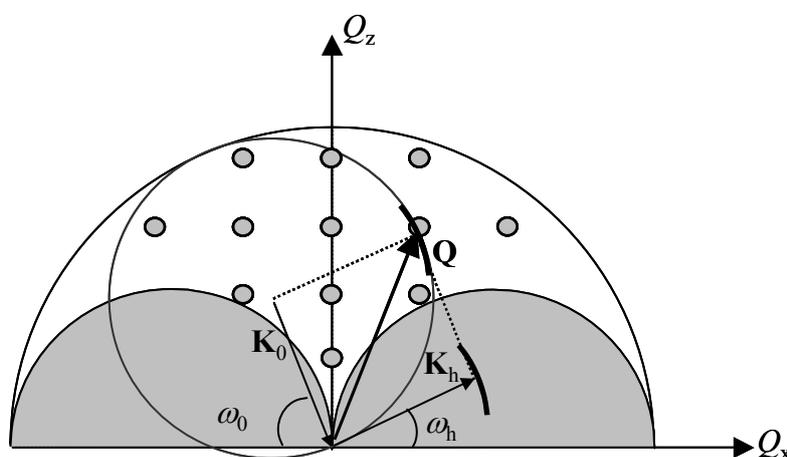


figure 32 : diffraction en géométrie coplanaire, section bidimensionnelle à travers la sphère de résolution à $Q_y = 0$. L'arc de cercle à l'extrémité du vecteur \mathbf{K}_h (et \mathbf{Q}) schématise le détecteur.

Le faisceau est monochromatisé par deux cristaux de silicium (111). Un cristal analyseur de silicium (111), placé derrière l'échantillon, permet de faire des mesures absolues de paramètre de maille^{122,123,124}. Finalement les faisceaux diffractés sont collectés par un détecteur ponctuel.

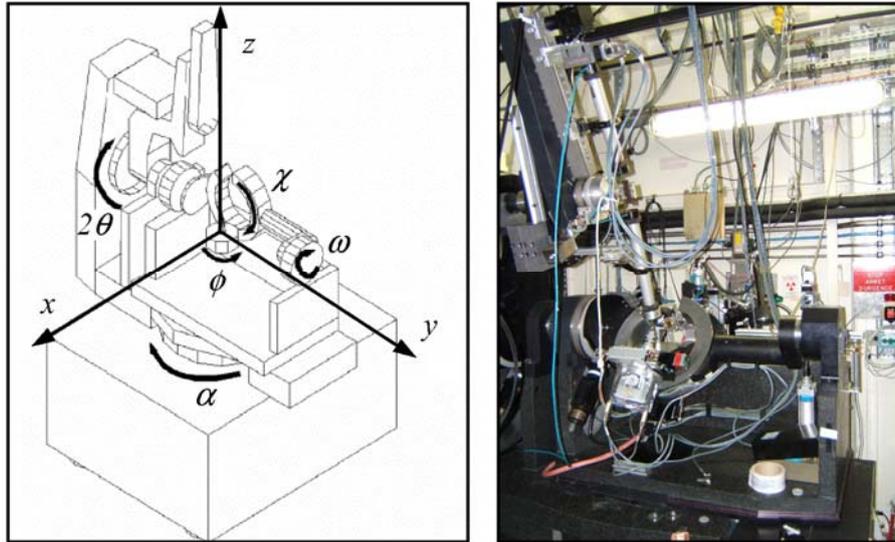


figure 33 : équipement de la ligne de lumière BM02 de l'ESRF, diffractomètre 5+2 cercles.

L'échantillon peut être orienté grâce à trois rotations. La rotation ω définissant l'angle d'incidence sur l'échantillon correspond à la rotation autour de l'axe y , perpendiculaire à la direction du faisceau de rayons X incident. L'axe de la rotation χ est porté par la rotation ω et est colinéaire à l'axe x . Finalement, la rotation ϕ , d'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon est porté par χ et ω . Quatre rotations supplémentaires concernent le bras du détecteur. Deux d'entre elles ajustent la position du détecteur dans le plan (2θ) et hors du plan (α) de diffraction. Enfin, une rotation permet de régler la diffraction du cristal analyseur et une autre oriente verticalement le détecteur par rapport au cristal analyseur. L'orientation des plans cristallins a été effectuée en considérant que ceux-ci sont parallèles à la surface des échantillons étudiés. Le réglage de l'alignement de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau incident est réalisée à l'aide d'une diode laser dont la déflexion sur la surface doit restée inchangée lors d'une rotation ϕ de l'échantillon.

3.2. Diffraction en incidence rasante non-coplanaire

Des informations microstructurales de première importance concernent souvent la surface des couches. Ainsi, des techniques de diffraction dites de surface sont couramment utilisées pour caractériser notamment les effets de composition chimique ou l'état de déformation des couches dans le plan (x,y) ^{125,126,127,128,129,130,131}. La première que nous décrivons ici est la diffraction en incidence rasante non-coplanaire. Dans cette géométrie, le plan de diffraction n'est plus colinéaire au plan d'incidence du faisceau de rayons X. Il se retrouve quasiment parallèle à la surface de l'échantillon. En effet, les angles d'incidence et d'émergence des

rayons X par rapport à la surface de l'échantillon sont de l'ordre de quelques dixièmes de degré afin de faire diffracter des plans perpendiculaires à la surface de l'échantillon.

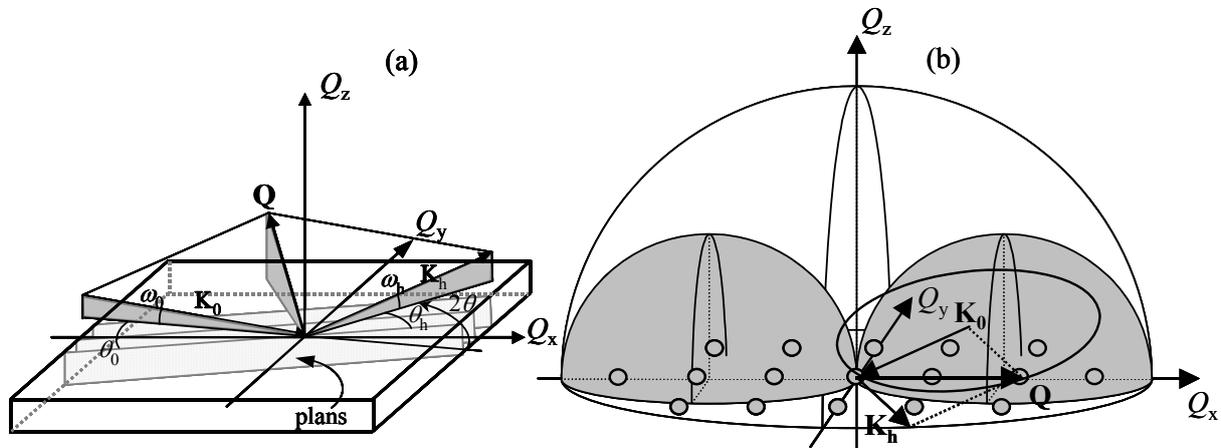


figure 34 : (a) géométrie en incidence rasante non-coplanaire ($Q_z \approx 0$), (b) la zone accessible dans l'espace réciproque est la section (Q_x, Q_y) de la sphère de résolution.

Comme nous le verrons dans le paragraphe 3.5, cette technique permet notamment d'ajuster la profondeur de pénétration des rayons X en faisant varier l'angle d'incidence sur l'échantillon ω_0 . Si celui-ci reste inférieur à l'angle critique de réflexion totale, alors la profondeur de pénétration ne dépasse pas quelques nanomètres. Par contre, au-delà de l'angle critique, le faisceau de rayons X peut atteindre une profondeur de plusieurs dizaines de micromètres.

Comme le montre la figure 34, lors d'une expérience de diffraction en incidence rasante, seules entrent en jeu les composantes selon x et y du vecteur de diffusion $\mathbf{Q} \approx (Q_x, Q_y, 0)$. Dans l'espace réciproque, ne sont alors sondés que les nœuds contenus dans le plan (Q_x, Q_y) . La figure 34b illustre ce propos. Comme la composante z du vecteur de diffusion est quasiment nulle, cette technique ne permet d'accéder qu'aux déformations dans le plan de la surface¹³². La distribution d'intensité n'est alors sensible à l'effet des déformations que suivant la direction du vecteur de diffusion. Pour obtenir des informations sur les déformations se développant dans la direction de croissance, tout en conservant la sensibilité de surface, des mesures peuvent être réalisées en incidence rasante et émergence élevée (et vice versa). Ceci revient à faire diffracter des plans extrêmement asymétriques en incidence (ou émergence) rasante coplanaire.

A cause de l'extrême non-coplanarité de cette technique, une excellente collimation du faisceau de rayons X incident est requise dans les directions parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. De plus, la condition d'incidence rasante nécessite une hauteur de faisceau ne devant pas dépasser quelques dizaines de micromètres. Pour ces raisons, ce type de géométrie est en général mis en œuvre sur des installations de rayonnement synchrotron. Par ailleurs, un détecteur linéaire orienté perpendiculairement à la surface est fréquemment utilisé pour enregistrer l'intensité diffractée en fonction de ω_h .

Des cartographies en incidence rasante non-coplanaire ont été réalisées sur la ligne de lumière ID32 de l'ESRF. Le diffractomètre de cette ligne présente quelques rotations supplémentaires par rapport à celui de la ligne BM02. La première (α) portant les rotations ϕ , χ et les translations (x , y , z) du porte-échantillon, permet de régler l'angle d'incidence sur les plans cristallins, θ_0 (figure 34). La rotation δ correspond à l'orientation du détecteur dans le plan de la surface, elle règle l'angle θ_h . Finalement, une rotation de l'ensemble de la table permet de faire varier l'angle d'incidence sur l'échantillon ω_0 .

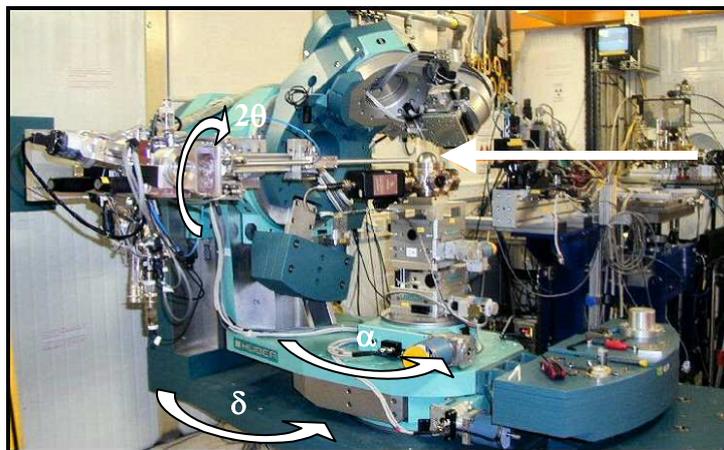


figure 35 : diffractomètre 6 cercles de la ligne de lumière ID32 de l'ESRF, le faisceau de rayons X est indiqué par la flèche à droite.

Les dimensions du faisceau de rayons X incident ont été réglées par un jeu de fentes verticales et horizontales. Sa hauteur est de 20 μm , et sa largeur est de 300 μm .

3.3. Diffusion des rayons X aux faibles angles

Les techniques exposées précédemment ont comme point commun qu'elles sondent l'espace réciproque à proximité d'un nœud du réseau ($h \neq 0$). Ainsi, des angles importants sont mis en

jeu. Pour de faibles angles de diffusion, selon la géométrie employée, on parle alors de diffusion centrale des rayons X^{133,134} ou de réflectométrie²⁷. Cette fois les profils obtenus ne sont pas affectés par l'état de déformation des couches, mais par les fluctuations locales de la densité électronique moyenne (forme, taille, distribution en taille d'objets nanométriques). La diffusion aux petits angles est une technique de choix pour étudier la structure d'objets dont la taille se situe entre 10 et 1000 nm. Elle est aussi bien adaptée aux liquides qu'aux solides, aux matériaux amorphes ou cristallisés. La géométrie en transmission n'étant souvent pas applicable pour des couches déposées sur des substrats épais, la géométrie en réflexion avec une incidence rasante est plus couramment employée^{135,136}. Cette dernière est alors sensible aux hétérogénéités de densité électronique très proches de la surface. La sphère de résolution correspondant à la diffusion sous très faibles angles en géométrie coplanaire est représentée figure 36. Comme le montre cette figure, à cause des zones de Laue, l'espace accessible est fortement réduit suivant Q_x .

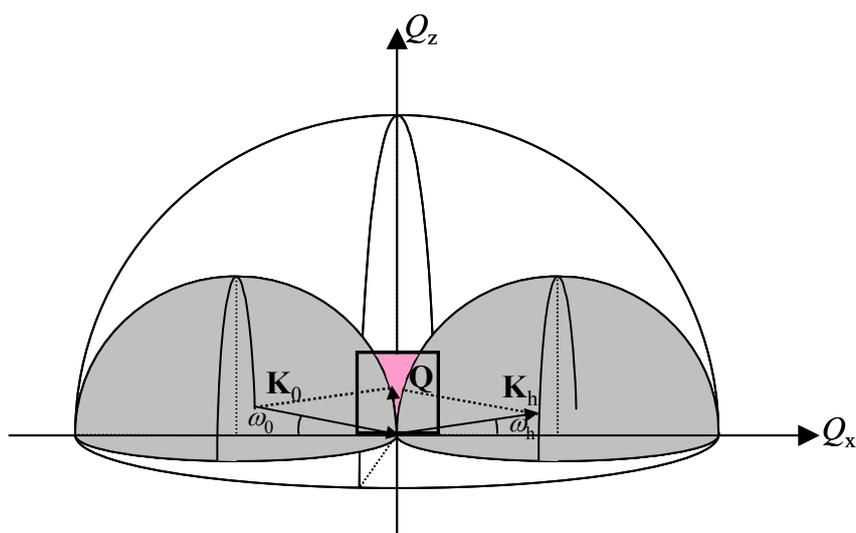


figure 36 : diffusion aux faibles angles en géométrie coplanaire. Le rectangle représente la zone de l'espace réciproque sondée.

Ce problème restreint alors la mesure à de grandes longueurs de corrélation. Pour enregistrer la diffusion diffuse associée à de faibles longueurs de corrélation, la géométrie coplanaire n'est donc pas adaptée. Cette géométrie correspond en fait à la réflectométrie des rayons X qui sera détaillée au cours du prochain paragraphe. La distribution de diffusion diffuse est plus couramment enregistrée dans le plan (Q_y, Q_z) ^{135,136}. Cette géométrie non-coplanaire correspond à la diffusion centrale des rayons X et est illustrée figure 37. Bien que cette technique n'ait pas été mise en œuvre au cours ce travail, il peut être toutefois intéressant d'en rappeler le principe dans le contexte de ce chapitre dédié à l'expérimentation.

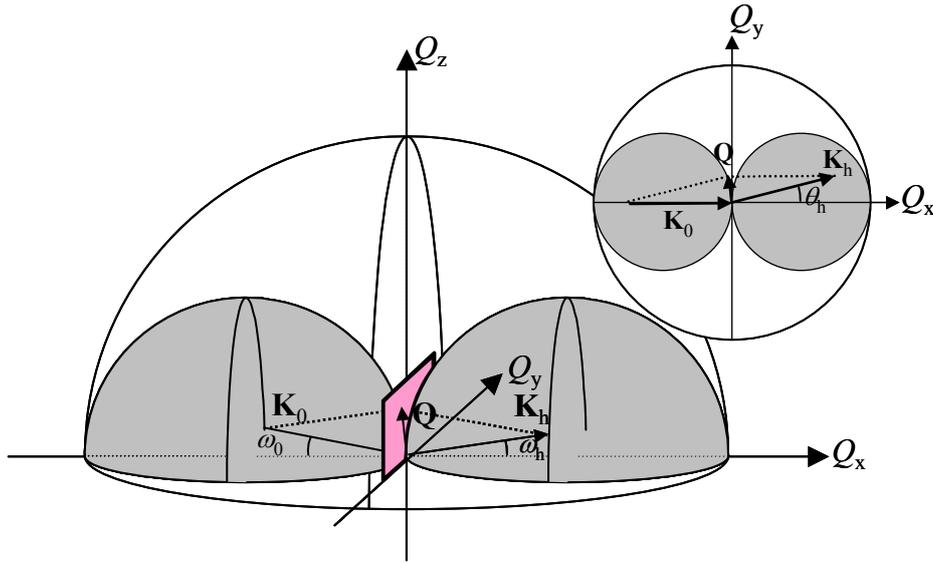


figure 37 : diffusion aux faibles angles en géométrie non-coplanaire (diffusion centrale). Le rectangle représente la zone de l'espace réciproque sondée. Insert : vue du plan (Q_x, Q_y) .

L'utilisation d'un détecteur linéaire aligné parallèlement à la surface permet alors d'enregistrer la distribution d'intensité suivant Q_y pour une valeur donnée de Q_z . Notons que lorsque le faisceau est bien collimaté à la fois selon Q_y et selon Q_z , un détecteur 2D peut être utilisé.

3.4. Réflectométrie des rayons X

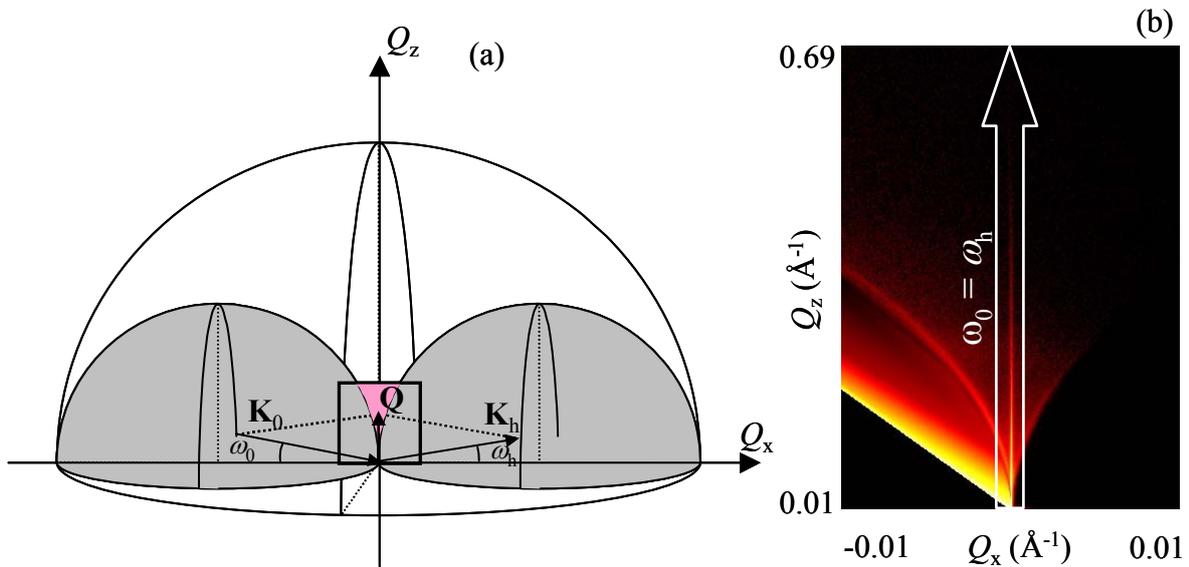


figure 38 : (a) géométrie de la réflectométrie des rayons X, (b) l'espace réciproque est sondé dans le plan (Q_x, Q_z) .

A l'aide du montage de laboratoire présenté au début du paragraphe précédent, nous avons réalisé des cartographies de réflectométrie des rayons X. C'est un cas particulier de la cartographie de l'espace réciproque pour lequel on sonde le nœud (0,0,0) dans le plan (Q_x, Q_z). Une section q_z de ce nœud pour $q_x = 0$ correspond à la condition de réflexion spéculaire $\omega_0 = \omega_h$ (figure 38). Nous allons exposer dans cette partie les principes théoriques de cette technique que nous avons utilisée pour accéder à l'épaisseur et à la rugosité des couches.

3.4.1. Réflexion, réfraction, et absorption des rayons X

Pour un rayonnement de longueur d'onde λ , l'indice de réfraction s'écrit :

$$n_0 = 1 - \delta + i\beta \quad (53)$$

avec

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_0 N_A \rho_m}{2 \pi A} (f_0 + f')$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 r_0 N_A \rho_m}{2 \pi A} f'' = \frac{\lambda \mu}{4 \pi}$$

La partie réelle de l'indice de réfraction, δ , rend compte de la réfraction alors que la partie imaginaire, β , représente l'absorption du matériau. δ et β dépendent non seulement de la longueur d'onde utilisée mais aussi de la composition chimique du matériau³³. r_0 est le rayon classique de l'électron, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ_m est la densité, A est la masse molaire, f' et f'' sont les facteurs correctifs de Höltn de dispersion et d'absorption, μ est le coefficient d'absorption linéaire.

Considérons une onde plane $E(\mathbf{r}, t)$ irradiant sous un angle d'incidence ω_0 très faible la surface d'un milieu d'indice n_0 . L'onde incidente est en partie réfléchiée par la surface, $E_r(\mathbf{r}, t)$, et en partie transmise dans le milieu, $E_t(\mathbf{r}, t)$ (figure 39). On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_0 \exp i(\mathbf{K}\mathbf{r} - \omega t) \\ \mathbf{E}_t(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_{t0} \exp i(\mathbf{K}'\mathbf{r} - \omega t) \\ \mathbf{E}_r(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_{r0} \exp i(\mathbf{K}''\mathbf{r} - \omega t) \end{aligned}$$

Les vecteurs d'onde \mathbf{K} , \mathbf{K}' , \mathbf{K}'' , la fréquence ω , et l'indice de réfraction n_0 sont reliés par les relations suivantes :

$$|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}''| = K = 2\pi/\lambda = \omega/c_0 \text{ et } |\mathbf{K}'| = K' = 2\pi/\lambda' = \omega.n_0/c_0, \quad (54)$$

avec c_0 la vitesse de la lumière dans le vide. Pour les rayons X, l'indice de réfraction est légèrement inférieur à 1, ce qui donne lieu au phénomène de réflexion totale aux très faibles angles. Ceci est discuté ce-dessous.

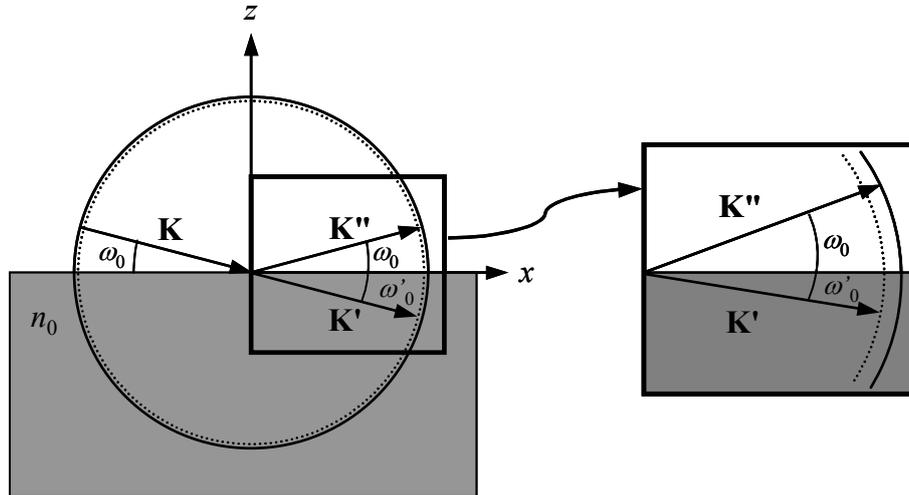


figure 39 : réflexion et réfraction des rayons X. Le rayon des sphères d'Ewald pour les ondes réfléchié et transmise est donné par $2\pi/\lambda$ et $2\pi n_0/\lambda$ respectivement (équation (54)).

3.4.2. Profondeur de pénétration

Pour des angles d'incidence inférieurs à un angle critique ω_c , appelé angle de réflexion totale, l'onde incidente est totalement réfléchié²⁶. Celui-ci s'écrit :

$$\omega_c = (2\delta)^{1/2} \quad (55)$$

et prend des valeurs de l'ordre de la fraction de degré. Pour des angles inférieurs à ω_c , une onde évanescente s'atténuant de façon exponentielle est générée sous la surface avec une profondeur de pénétration Λ variant entre 10 et 100 Å, la réflexion totale a lieu sur la surface. Au-delà de ω_c , l'onde transmise peut pénétrer dans le milieu et est atténuée uniquement par l'absorption du matériau. La profondeur de pénétration s'écrit :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\pi l} \quad (56)$$

$$\text{avec } l = 2^{-1/2} \left\{ \left(2\delta - \sin^2 \omega_0 \right) + \left[\left(\sin^2 \omega_0 - 2\delta \right)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (57)$$

L'évolution de la profondeur de pénétration avec l'angle d'incidence est illustrée figure 40.

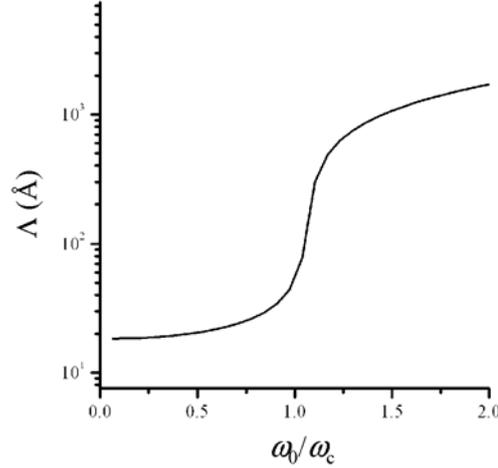


figure 40 : profondeur de pénétration en fonction de ω_0/ω_c pour une couche de SmNiO_3 , $\omega_c = 0,154^\circ$ et $\lambda = 0,619 \text{ \AA}$.

3.4.3. Réflexion par un multicouche, formalisme matriciel

Les coefficients de transmission et de réflexion peuvent être calculés à partir des équations de Fresnel¹³⁷ et s'expriment de la façon suivante :

$$t_F = \frac{E_t}{E_0} = \frac{2K_z}{K_z + K'_z} \quad \text{et} \quad r_F = \frac{E_r}{E_0} = \frac{K_z - K'_z}{K_z + K'_z} = 1 - t_F \quad (58)$$

K_z et K'_z sont les composantes suivant z des vecteurs d'onde à l'extérieur et l'intérieur du cristal respectivement. Les coefficients de Fresnel t_F et r_F s'expriment également en fonction des angles réfléchi et réfracté, ω_0 et ω'_0 suivant :

$$r_F = \frac{\sin \omega_0 - n_0 \sin \omega'_0}{\sin \omega_0 + n_0 \sin \omega'_0} \quad \text{et} \quad t_F = \frac{2 \sin \omega_0}{\sin \omega_0 + n_0 \sin \omega'_0} \quad (59)$$

Notons que les quantités accessibles expérimentalement ne sont pas directement les coefficients r_F et t_F mais leur module au carré $|r_F|^2$ et $|t_F|^2$.

Les équations précédentes correspondent à la réflexion/réfraction sur une seule surface lisse. Cependant, lorsqu'il est question d'un multicouche, les amplitudes des ondes réfléchies et transmises doivent alors être sommées de façon cohérente. Parratt¹³⁸ a ainsi développé un formalisme récursif exprimant de façon itérative les coefficients de réflexion et de transmission, R_j et T_j , à chaque interface j à une position z_j :

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = \exp(-2iK_{z,j}z_j) \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2iK_{z,j}z_j)}{1 + r_{j,j+1} X_{j+1} \exp(2iK_{z,j}z_j)} \quad (60)$$

avec le coefficient de Fresnel de réflexion de l'interface j :

$$r_{j,j+1} = \frac{K_{z,j} - K_{z,j+1}}{K_{z,j} + K_{z,j+1}} \quad (61)$$

Cette équation peut être résolue de façon itérative à l'aide de la condition suivante : il n'y a pas de réflexion sur la surface inférieure du substrat.

Pour des raisons pratiques, une description matricielle est plus souvent utilisée, celle-ci a été développée par Abelès¹³⁹. La matrice de réfraction de l'onde à l'interface $(j, j+1)$, $R_{j,j+1}$, relie les amplitudes des ondes transmises et réfléchies¹⁴⁰, A et A'' , des couches j et $j+1$ (figure 41) :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A''_j(z_j) \\ A_j(z_j) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} p_j \exp i(K_{z,j+1} - K_{z,j})z_j & m_j \exp -i(K_{z,j+1} + K_{z,j})z_j \\ m_j \exp i(K_{z,j+1} + K_{z,j})z_j & p_j \exp -i(K_{z,j+1} - K_{z,j})z_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A''_{j+1}(z_j) \\ A_{j+1}(z_j) \end{pmatrix} \\ &= R_{j,j+1} \begin{pmatrix} A''_{j+1}(z_j) \\ A_{j+1}(z_j) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (62)$$

avec :

$$\begin{aligned} p_j &= \frac{K_{z,j} + K_{z,j+1}}{2K_{z,j}} \\ m_j &= \frac{K_{z,j} - K_{z,j+1}}{2K_{z,j}} \end{aligned} \quad (63)$$

Finalement, pour déterminer l'amplitude réfléchie à la surface d'un matériau en couches (à l'altitude z_0), il suffit de considérer toutes les réfractions subies par l'onde dans chacune des couches en partant de la couche la plus enterrée (à l'altitude z_s). Cela peut se traduire matriciellement par l'équation suivante :

$$\begin{pmatrix} A''(z_0) \\ A(z_0) \end{pmatrix} = R_{0,1} R_{1,2} \dots R_{N-1,N} R_{N,s} \begin{pmatrix} A''(z_s) \\ A(z_s) \end{pmatrix} \quad (65)$$

La matrice de passage du milieu 0 au substrat est le produit des matrices de réfraction des milieux successifs. C'est une matrice M de dimension 2×2 qui vérifie :

$$\begin{pmatrix} A''(z_0) \\ A(z_0) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A''(z_s) \\ A(z_s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A''(z_s) \\ A(z_s) \end{pmatrix} \quad (66)$$

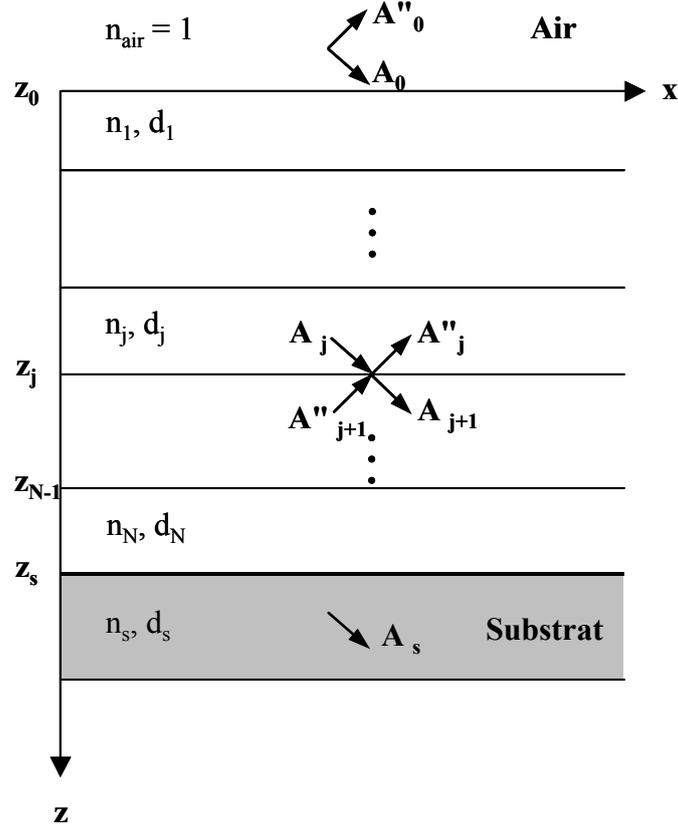


figure 41 : propagation du faisceau de rayons X dans un matériau en couches.

Enfin, on en déduit le coefficient de réflexion en amplitude, r , qui est le rapport des amplitudes des ondes réfléchié et incidente en $z = z_0$, avec la condition $A(z_s) = 0$, on obtient :

$$r = \frac{A''(z_0)}{A(z_0)} = \frac{M_{12}}{M_{22}} \quad (67)$$

Considérons à présent le cas de surfaces et interfaces rugueuses. La rugosité peut être prise en compte en remplaçant dans l'équation (62) z_j par $z_j + \delta z_j$. Finalement en considérant des fluctuations d'altitudes gaussiennes on obtient pour la matrice de transfert de l'équation (62) :

$$\begin{pmatrix} p_j \exp i(K_{z,j+1} - K_{z,j})z_j \exp -(K_{z,j+1} - K_{z,j})^2 \sigma_j^2 / 2 & m_j \exp -i(K_{z,j+1} + K_{z,j})z_j \exp -(K_{z,j+1} + K_{z,j})^2 \sigma_j^2 / 2 \\ m_j \exp i(K_{z,j+1} + K_{z,j})z_j \exp -(K_{z,j+1} + K_{z,j})^2 \sigma_j^2 / 2 & p_j \exp -i(K_{z,j+1} - K_{z,j})z_j \exp -(K_{z,j+1} - K_{z,j})^2 \sigma_j^2 / 2 \end{pmatrix} \quad (68)$$

L'introduction de la rugosité d'interface a donc pour effet d'amoinrir les coefficients m_j et p_j respectivement des quantités $\exp -(K_{z,j+1} + K_{z,j})^2 \sigma_j^2 / 2$ et $\exp -(K_{z,j+1} - K_{z,j})^2 \sigma_j^2 / 2$. Le coefficient de réflexion r se retrouve quant à lui amoindri de $\exp -(2K_{z,j+1}K_{z,j}\sigma_j^2)$. Nous retrouvons ici le résultat initialement obtenu par Nénot et Croce¹⁴¹ qui montre que les coefficients de Fresnel doivent être corrigés d'un terme analogue à celui d'un facteur de Debye-Waller particulier faisant intervenir les vecteurs d'onde situés de part et d'autre de l'interface.

Ce formalisme a été mis en œuvre afin de caractériser l'épaisseur et la rugosité de couches de SmNiO_3 déposées sur des substrats de SrTiO_3 . Les résultats correspondants seront exposés en détail dans le chapitre 4.

CHAPITRE 3. ETUDE D'UN SYSTEME A FORT DESACCORD DE RESEAU : ZrO_2/MgO

Il est bien connu que les cristaux réels présentent un grand nombre de défauts perturbant l'assemblage tri-périodique idéal des mailles cristallines, notamment des défauts ponctuels (lacunes, atomes interstitiels), linéaires (dislocations), plans (fautes d'empilement) ou encore volumiques (taille finie des cristaux, fluctuations de composition). La présence de ces imperfections induit des modifications de la distribution d'intensité diffractée. En particulier, lorsque la taille des cristallites devient inférieure au micromètre, on observe, d'une part, un élargissement des raies de diffraction et d'autre part, on constate également la présence de microdéformations, provenant du fait que les distances interréticulaires varient entre le cœur et la surface de ces cristaux. Il en résulte aussi une modification de la largeur de la distribution d'intensité.

Au regard de la taille de leurs particules, les nanomatériaux présentent simultanément ces deux types de défauts. Leur nanostructure est particulièrement originale puisqu'elle présente une large fraction d'atomes situés à la surface des grains, aux joints de grains ou aux interfaces¹⁴². De cette caractéristique résultent de nouvelles propriétés physiques^{16,17,18}. Cependant, pour comprendre ces propriétés, il faut auparavant analyser finement la structure et la microstructure de ces nanomatériaux.

Le but de ce chapitre est l'étude des mécanismes à l'origine de la relaxation des contraintes dans des couches de ZrO_2 déposées par voie sol-gel sur des substrats monocristallins de MgO . Ce système a l'avantage de présenter un fort désaccord paramétrique égal à environ 20%, ainsi, des effets importants de la relaxation des contraintes sont attendus sur la distribution d'intensité diffractée.

De plus, dans le domaine des céramiques, la zircone est l'un des matériaux les plus couramment étudiés. Son intérêt provient de ses propriétés physiques intrinsèques telles que sa stabilité chimique, sa réfractarité, sa mobilité ionique, son fort indice de réfraction, sa forte constante diélectrique, mais aussi de ses divers changements de structure cristalline. Ces derniers sont très sensibles à des paramètres tels que la microstructure, les défauts structuraux, les conditions thermodynamiques et le taux de dopant.

La première partie de ce travail est consacrée à un bilan bibliographique portant à la fois sur les propriétés de la zirconie et le procédé d'élaboration par voie sol-gel. Nous porterons ensuite notre attention sur un des mécanismes de relaxation les plus courants : la formation de dislocations d'interface. Nous verrons quels sont les effets induits par un réseau de dislocations périodiques et un réseau de dislocations aléatoirement distribuées sur les profils de diffraction. Finalement nous concluons quant aux mécanismes de relaxation du système ZrO_2/MgO .

1. L'ECHANTILLON MODELE : ZrO_2/MgO

1.1. Généralités sur la zirconie

1.1.1. Les variétés polymorphiques de la zirconie

La zirconie, ou dioxyde de zirconium (ZrO_2), est l'un des matériaux céramiques de type oxyde les plus étudiés. En raison de ses propriétés physiques intéressantes, la zirconie déposée en couches, notamment épitaxiées, suscite un grand intérêt dans de nombreux domaines. Les plus fréquemment évoqués sont les couches tampons pour la croissance de supraconducteurs à haute température critique^{143,144,145} et les couches diélectriques pour la microélectronique^{146,147,148}. De plus, dans le contexte de cette étude, cet oxyde a l'avantage majeur de présenter un procédé d'élaboration par voie sol-gel bien maîtrisé au laboratoire^{5,10,149,150,151,152}, pour la synthèse de gels, de xérogels, d'aérogels, ou encore de couches minces.

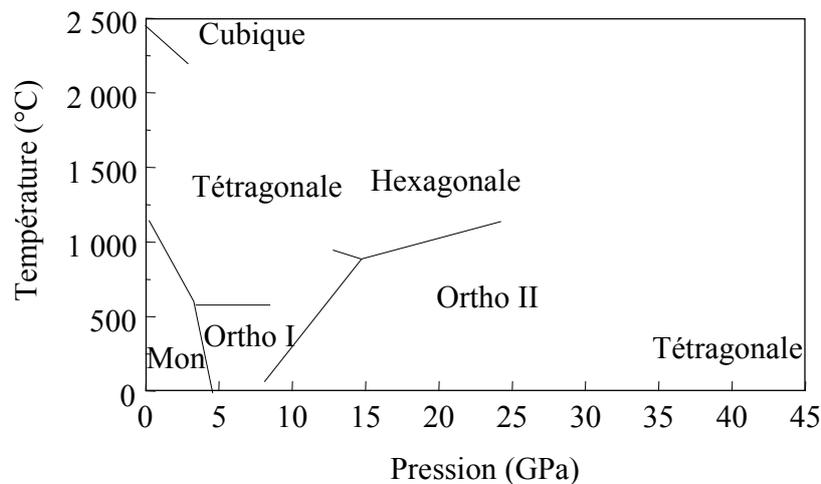


figure 42 : diagramme de phase pression-température de la zirconie.

La zirconite existe à pression atmosphérique sous trois variétés polymorphiques, les phases monoclinique, tétragonale et cubique. A haute pression, deux phases orthorhombiques sont observées^{153,154}. Le diagramme de phase pression-température établi par O. Ohtaka¹⁵⁵ est présenté figure 42.

La forme naturelle de la zirconite (la baddeleyite), stable à faible température, cristallise dans le système monoclinique. A 1170°C, elle se transforme en phase tétragonale qui à son tour devient cubique à 2370°C. Cette dernière variété reste stable jusqu'à la température de fusion : 2680°C. La structure cristalline des différentes variétés polymorphiques de la zirconite correspondent à des modifications plus ou moins importantes de la structure fluorine de la phase cubique. La phase cubique, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ se caractérise par un ion Zr^{4+} centré dans un cube parfait constitués de huit anions oxygène, un cube sur deux étant occupé. La structure de la variété tétragonale (groupe d'espace $P4_2/nmc$) dérive de celle de la structure cubique et est obtenue par une distorsion du réseau de la fluorine, l'ion Zr^{4+} est toujours en coordinence 8 mais cette fois le cube anionique est déformé. Enfin, la structure de la variété monoclinique correspondant également à une déformation de la maille fluorine, admet le groupe d'espace $P2_1/c$. Cette fois, l'ion zirconium prend une coordinence 7.

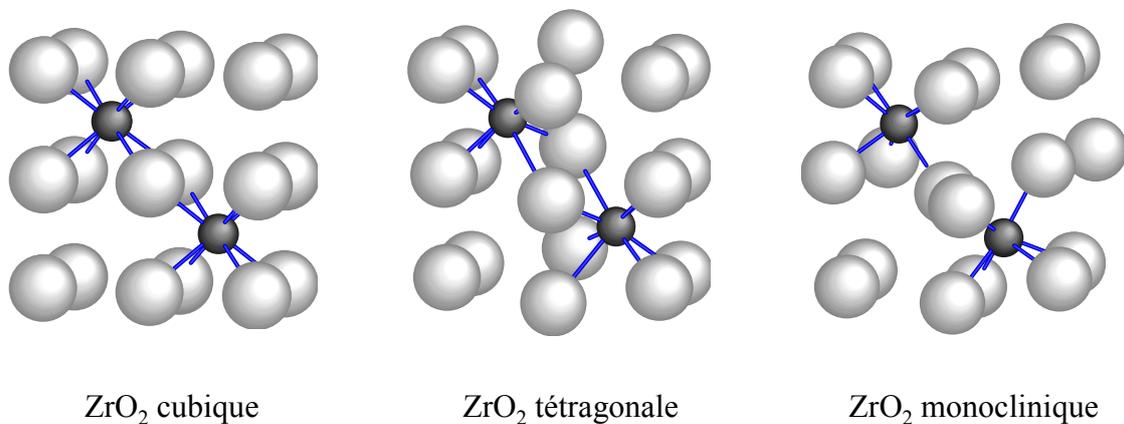


figure 43 : représentation de l'environnement de l'ion Zr^{4+} dans les trois variétés polymorphiques de ZrO_2 à pression atmosphérique.

La transition de phase cubique vers tétragonale est displacive. Elle résulte du déplacement alternatif vers le haut et vers le bas des colonnes d'ions oxygène le long de l'axe c. Cette transformation induit peu de contraintes dans le matériau. Par contre, la transition de phase tétragonale vers monoclinique s'opère par un mouvement collectif et simultané des ions oxygène et zirconium. Ces mouvements sont de faible amplitude et ce processus est athermique. Cette transformation est de type martensitique et induit une variation de volume

de la maille (de 3 à 5%) qui provoque une fissuration catastrophique du matériau à la transition. Pour cette raison, la zircone pure n'est jamais utilisée pour des applications thermomécaniques.

1.1.2. Stabilisation des phases de haute température

Comparativement aux phases de haute température, et notamment la phase tétragonale, la phase monoclinique présente un excès d'énergie de surface. La phase tétragonale peut ainsi être stabilisée à température ambiante en augmentant la surface spécifique, c'est à dire en réduisant la taille des grains¹⁵⁶.

L'adjonction de dopants oxydes particuliers permet de réaliser des solutions solides plus ou moins étendues qui modifient les températures de transition de phase et stabilise ainsi la phase tétragonale ou la phase cubique à température ambiante. On parle dans ce cas de zircone stabilisée. Les dopants utilisables sont très nombreux, les plus couramment rencontrés dans la littérature sont les oxydes de calcium^{157,158,159}, de magnésium^{160,161,162} et d'yttrium^{63,163,164,165}. La substitution du zirconium par un cation de valence inférieure a pour effet de créer des lacunes d'oxygène et les ions Zr^{4+} se retrouvent alors localement en coordinence 7. Ce mécanisme serait à l'origine de la stabilisation des phases cubique et tétragonale à température ambiante¹⁶⁶. Les zircons partiellement stabilisés peuvent contenir les deux phases, tétragonale et cubique, ou une seule (tétragonale). Ces matériaux sont utilisés essentiellement pour des applications thermomécaniques¹⁶⁷. Les zircons dites totalement stabilisées, présentent uniquement la phase cubique. Elles contiennent un taux de dopant élevé et présentent donc une forte concentration de lacunes d'oxygène. Ce sont des conducteurs ioniques, utilisés notamment comme électrolyte solide dans les piles à combustible ou encore comme sonde à oxygène^{168,169} en sidérurgie. Dans le cas de la stabilisation de la phase cubique par dopage de ZrO_2 par MgO , Kisi et Howard¹⁷⁰ ont montré que le paramètre de maille obéit à une loi de Vegard :

$$a (\text{\AA}) = 5,1063 - 0,184x \quad (69)$$

avec x la fraction molaire de MgO .

1.2. La zircone par voie sol-gel

1.2.1 Dépôt par voie sol-gel

La voie sol-gel autorisant les mélanges à l'échelle moléculaire, et ainsi le contrôle de la stoechiométrie, permet l'obtention de solutions très homogènes et de grande pureté. De plus,

elle est peu coûteuse pour la réalisation de dépôts et permet de recouvrir de grandes surfaces sur des pièces de géométrie complexe.

On obtient un gel polymérique par hydrolyse et condensation d'alcoxydes métalliques dans un solvant organique. Ces alcoxydes de formule $M(OR)_m$, où R désigne un radical organique de type C_nH_{2n+1} , sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH. Ils sont très sensibles à l'humidité, la chaleur et la lumière.

Le revêtement des substrats est réalisé par trempé (dip-coating) dans un sol. Pendant la phase de dépôt, le précurseur est hydrolysé par les groupements hydroxyles présents à la surface du substrat. Les différents traitements thermiques appliqués ensuite à la couche induisent la cristallisation¹⁷¹ puis la croissance des grains constitutifs de la couche. Deux types de croissances sont à considérer. Tout d'abord la croissance normale, au cours de laquelle les petits grains moins stables en raison de leur forte énergie de surface disparaissent au profit des plus gros¹⁷². Ensuite la croissance anormale, ayant lieu lorsque la taille des grains est égale à l'épaisseur de la couche. Lors de la croissance anormale, les grains de plus faible énergie, c'est à dire ceux ayant développé des relations d'épitaxie avec le substrat croissent plus rapidement en consommant les grains non orientés²⁸.

1.2.2. ZrO_2/MgO

1.2.2.1. Croissance de la couche

Une couche de zircone pure a été déposée sur un substrat de magnésie (MgO) taillé parallèlement à ses plans (00l) par trempé dans un sol précurseur de zirconium. Le précurseur employé est le n-propoxyde de zirconium ($Zr(OPr)_4$). Un agent complexant, l'acétylacétone, a été utilisé afin de limiter la réactivité du précurseur vis à vis de l'hydrolyse¹⁷³. Ceci permet d'éviter la formation de précipités et donc de favoriser la formation de chaînes polymériques. L'addition des réactifs est réalisé dans une boîte à gant sous air sec dans un solvant de n-propanol. Le rapport des concentrations d'acétylacétone et de précurseur a été fixé à 0,5 et la concentration du précurseur à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Un premier traitement thermique (1h à 600°C) induit une cristallisation de la zircone suivie d'une croissance normale : la couche est alors sous forme polycristalline. Lors d'un second traitement thermique (1h à 1500°C), la couche de zircone subit une croissance anormale due à une instabilité morphologique des grains constituant la couche. Cela se traduit par un découvrément du substrat^{174,175} qui présente alors des relations d'épitaxie avec les îlots monocristallins de zircone issus de ce processus de croissance. La couche est alors

discontinue et est constituée de deux familles d'îlots suivant l'orientation normale qu'ils présentent avec le substrat.

1.2.2.2. Relations d'épitaxie

L'orientation normale des îlots de zircon a été obtenue à l'aide d'un balayage au voisinage du nœud (002) du substrat de magnésie. La première famille présente des îlots dont les plans (002) sont alignés avec les plans (002) du substrat tandis que la seconde famille présente des îlots dont les plans (111) sont alignés avec les plans (002) du substrat. Ce résultat est illustré sur la cartographie de la figure 44 sur laquelle l'axe Q_z est parallèle à la direction [001] du substrat et l'axe Q_x est parallèle à la direction [100] du substrat. Nous ne considérerons par la suite que les îlots d'orientation normale (002), les îlots d'orientation normale (111) présentant une distribution d'intensité très particulière (démultiplication des nœuds en fonction de ϕ) délicate à interpréter.

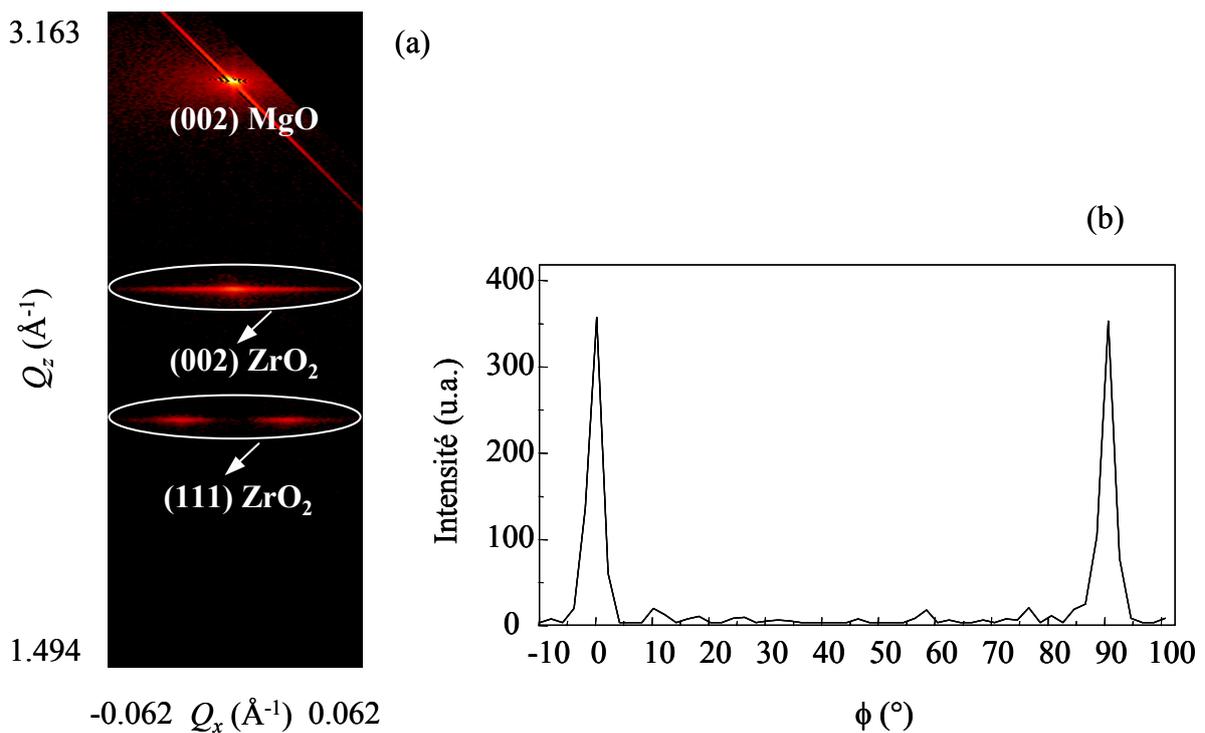


figure 44 : (a) cartographie du nœud (002) de MgO et des nœuds (002) et (111) de ZrO₂. (b) balayage ϕ sur les plans (-204) de ZrO₂.

La détermination de l'orientation dans le plan est communément effectuée en mesurant l'intensité diffractée par des familles de plans inclinés par rapport à la direction normale. Pour ce faire nous avons choisi la famille de plans (-204). Si la couche est monocristalline ou si elle présente une orientation unique, la périodicité de ces plans en ϕ est $\pi/2$. A l'inverse, si

plusieurs orientations existent, nous enregistrerons une intensité pour des valeurs de ϕ différentes de $n\pi/2$. Un balayage ϕ sur les plans (-204) de la zircone est donné sur la figure 44b. L'origine en ϕ correspond à la direction [100] du substrat. Les pics de diffraction apparaissent pour $\phi = 0$ et $\phi = 90^\circ$, ce qui atteste de l'existence d'une seule orientation dans le plan pouvant s'écrire : [100]ZrO₂ // [100]MgO.

2. LES DISLOCATIONS D'INTERFACE

Les dislocations constituent l'un des défauts les plus étudiés en diffraction des rayons X, tant dans les matériaux polycristallins^{176,177,178,179,180,181,182,183,184}, que dans les monocristaux^{185,186 187,188} et dans les couches épitaxiées^{189,190,191,192,193,194,195} où elles permettent la relaxation des contraintes entre la couche et son substrat. Ce chapitre est consacré à l'étude de la relaxation des contraintes dans le système à fort désaccord paramétrique ZrO₂/MgO par la formation de dislocations d'interface. Auparavant, nous allons définir quelques notions essentielles à la compréhension de ce mécanisme de relaxation. Ainsi, après avoir défini les différents types de dislocations, nous détaillerons les expressions des déplacements dus à un réseau de dislocations périodiques et à un réseau de dislocations aléatoirement distribuées à l'interface couche/substrat. Puis, nous comparerons dans ces deux cas, les distributions d'intensité calculées.

2.1. Généralités sur les dislocations

Une dislocation est un défaut linéaire interrompant l'organisation cristalline. Elle se caractérise par la direction de sa ligne, et son vecteur de Burgers, \mathbf{b} , dont la norme représente l'amplitude de la déformation qu'elle engendre. La direction du vecteur de Burgers par rapport à la direction de la ligne de dislocation diffère selon que la dislocation soit coin ou vis. Les déplacements engendrés dans un cas ou l'autre seront aussi différents.

2.1.1. Dislocations vis

Dans le cas d'une dislocation vis, chaque atome d'un plan atomique perpendiculaire à la ligne de dislocation « monte » d'un pas égal à b à chaque tour d'une trajectoire s'enroulant autour de la dislocation. Pour une dislocation vis, le vecteur de Burgers est colinéaire à la ligne de dislocation (figure 45), alors $\mathbf{b} \cdot \mathbf{v} = b$ ($\pm b$ selon le sens de \mathbf{b}), avec \mathbf{v} un vecteur unitaire de la ligne de dislocation (AB).

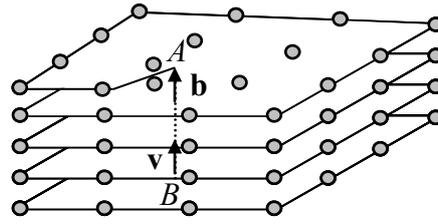


figure 45 : dislocation vis.

Le déplacement d'une dislocation parallèlement à son vecteur \mathbf{b} génère un plan sur lequel le glissement de cette dislocation est possible, ce plan est appelé plan de glissement et est défini par sa normale $\mathbf{b} \wedge \mathbf{v}$. Pour ce type de dislocation, $\mathbf{b} \wedge \mathbf{v} = 0$, alors n'importe quel plan pour lequel \mathbf{b} est un axe de zone^{vi} est un plan de glissement possible pour la dislocation.

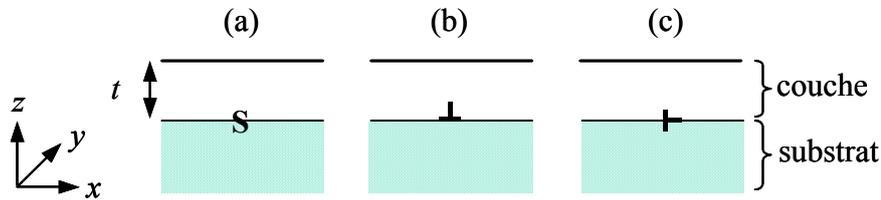


figure 46 : représentation (a) d'une dislocation vis (symbolisée par un S) de vecteur $\mathbf{b} = (0, b_y, 0)$, (b) d'une dislocation coin de vecteur $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$, et (c) d'une dislocation coin de vecteur $\mathbf{b} = (0, 0, b_z)$ à l'interface couche/substrat.

Considérons une dislocation vis à l'interface couche/substrat ($z = 0$) dont la ligne est parallèle à l'interface (figure 46a). Le vecteur de Burgers s'écrit $\mathbf{b} = (0, b_y, 0)$. Alors, l'examen de la figure 45 montre que le déplacement dans la direction y s'écrit¹⁹⁶:

$$u_y = \frac{b_y}{2\pi} \arctan\left(-\frac{x}{z}\right) \quad (70a)$$

u_x et u_z étant nuls.

La condition de contrainte nulle à la surface est respectée¹⁹⁶ si l'on introduit une dislocation image, de signe opposé ($\mathbf{b} = (0, -b_y, 0)$), et placée à l'extérieur du cristal à une distance $z = 2t$ de l'interface (t étant l'épaisseur de la couche). Alors, le déplacement correspondant s'écrit :

$$u_y^i = -\frac{b_y}{2\pi} \arctan\left(\frac{x}{-z+2t}\right) \quad (70b)$$

^{vi} Un axe de zone est la ligne d'intersection d'un groupe de plans.

2.1.2. Dislocations coin

On peut simplement décrire une dislocation coin en insérant (ou en supprimant) un demi-plan supplémentaire d'atomes dans le réseau cristallin comme le montre la figure 47.

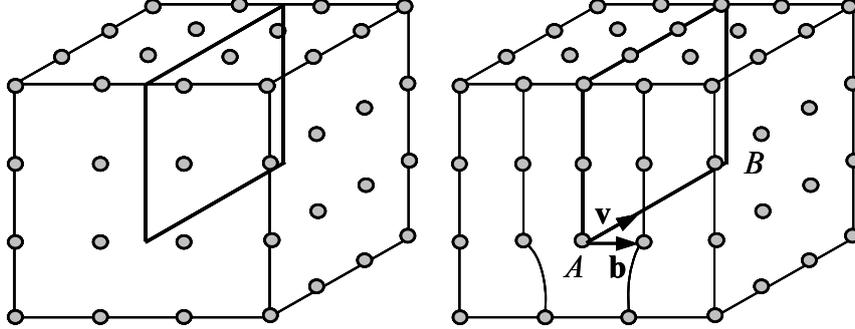


figure 47 : insertion d'un demi-plan d'atomes pour former une dislocation coin.

Le vecteur de Burgers d'une dislocation coin se caractérise par : $\mathbf{b} \cdot \mathbf{v} = 0$. Dans ce cas, le plan de glissement est unique et est défini par sa normale $\mathbf{b} \wedge \mathbf{v}$. Le plan de glissement et le vecteur de Burgers définissent le système de glissement d'une dislocation. Nous verrons plus loin que dans le cas de la zircone, il existe trois systèmes de glissement possibles.

Considérons à présent une dislocation coin dont la ligne est parallèle à l'interface couche/substrat, de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$ (figure 46b). Son plan de glissement est confondu avec le plan d'interface. Les déplacements u_x et u_z induits par cette dislocation peuvent être obtenus à partir des équations d'équilibre statique issues de la théorie de l'élasticité linéaire dans un milieu infini pour un matériau isotrope^{196,197} (en négligeant les différences de propriétés élastiques entre la couche et le substrat) :

$$u_x = \frac{b_x}{2\pi} \arctan\left(\frac{-z}{x} + \frac{-\alpha x z}{x^2 + z^2}\right) \quad (71a)$$

$$u_z = \frac{b_x}{2\pi} \left[\frac{1-\alpha}{2} \ln(x^2 + z^2) + \frac{\alpha x^2}{x^2 + z^2} \right] \quad (71b)$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{2(1-\nu)} \quad (71c)$$

ν étant le coefficient de Poisson du matériau, les valeurs de ν sont habituellement voisines de 1/3.

Si l'on calcule les contraintes associées à ces déplacements et que l'on détermine la force résultante agissant sur la surface de la couche alors on trouve que celle-ci est non nulle¹⁹⁶. Si l'on considère en plus de cette dislocation une dislocation image de sens opposé ($\mathbf{b} = (-b_x, 0, 0)$) placée à une distance $z = 2t$ de l'interface à l'extérieur du cristal, toutes les contraintes agissant sur la surface s'annulent sauf σ_{zx} . Les déplacements associés à cette dislocation image sont donnés ci-dessous :

$$u_x^i = \frac{b_x}{2\pi} \arctan \left[\frac{(-z+2t)}{x} + \frac{-\alpha x(-z+2t)}{x^2 + (-z+2t)^2} \right] \quad (72a)$$

$$u_z^i = \frac{b_x}{2\pi} \left[\frac{1-\alpha}{2} \ln [x^2 + (-z+2t)^2] + \frac{\alpha x^2}{x^2 + (-z+2t)^2} \right] \quad (72b)$$

Ici, le cas simple de la construction image ne suffit pas à satisfaire la condition de contrainte nulle à la surface. Pour respecter cette condition, des termes additionnels sont nécessaires³⁵ :

$$u_x^a = \frac{b_x t}{\pi} \left[\frac{(1-\alpha)x}{x^2 + (-z+2t)^2} - \frac{2\alpha x(-z+t)(-z+2t)}{[x^2 + (-z+2t)^2]^2} \right] \quad (73a)$$

$$u_z^a = -\frac{b_x t}{\pi} \left[\frac{(-z+2t)}{x^2 + (-z+2t)^2} + \frac{\alpha(-z+t)[(-z+2t)^2 - x^2]}{[x^2 + (-z+2t)^2]^2} \right] \quad (73b)$$

De la même façon que précédemment on peut obtenir les déplacements induits par une dislocation coin dont la ligne est parallèle à l'interface couche/substrat, de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = (0, 0, b_z)$ (figure 46c)¹⁹⁶ :

$$u_x = -\frac{b_z}{2\pi} \left[\frac{1-\alpha}{2} \ln(x^2 + z^2) + \frac{\alpha z^2}{x^2 + z^2} \right] \quad (74a)$$

$$u_z = \frac{b_z}{2\pi} \arctan \left(-\frac{x}{z} - \frac{\alpha x z}{x^2 + z^2} \right) \quad (74b)$$

Les déplacements induits par la dislocation image correspondante s'écrivent¹⁹⁶ :

$$u_x^i = \frac{b_z}{2\pi} \left[\frac{1-\alpha}{2} \ln[x^2 + (-z+2t)^2] + \frac{\alpha(-z+2t)^2}{x^2 + (-z+2t)^2} \right] \quad (75a)$$

$$u_z^i = -\frac{b_z}{2\pi} \arctan \left[\frac{x}{(-z+2t)} + \frac{\alpha x(-z+2t)}{x^2 + (-z+2t)^2} \right] \quad (75b)$$

Finalement les termes additionnels prennent la forme³⁵ :

$$u_x^a = -\frac{b_z t}{\pi} \left[\frac{(1-\alpha)(-z+2t)}{x^2 + (-z+2t)^2} + \alpha \frac{2x^2(-z+t)t[x^2 + (-z+2t)^2]}{[x^2 + (-z+2t)^2]^2} \right] \quad (76a)$$

$$u_z^a = -\frac{b_z}{\pi} \left[\frac{(1-\alpha)x}{x^2 + (-z+2t)^2} + \frac{\alpha x(-z+t)(-z+2t)}{[x^2 + (-z+2t)^2]^2} \right] \quad (76b)$$

2.1.3. Dislocations mixtes

Une dislocation pour laquelle le vecteur de Burgers n'est ni colinéaire ni perpendiculaire à la ligne de dislocation présente alors à la fois une composante vis et une composante coin, on l'appelle dislocation mixte. Elle est représentée sur la figure 48.

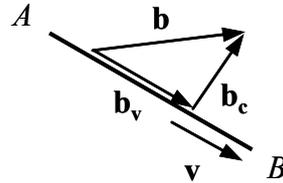


figure 48 : dislocation mixte.

Le vecteur de Burgers se décompose en une composante vis et coin suivant :

$$\mathbf{b}_v = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{v})\mathbf{v} \text{ et } \mathbf{b}_c = \mathbf{v} \wedge (\mathbf{b} \wedge \mathbf{v}).$$

Les déplacements associés à ce type de dislocations s'obtiennent alors en sommant les déplacements dus à chacune des composantes coin (b_x, b_z) et vis (b_y) décrits plus haut (équations (70-76)). Par exemple, une dislocation coin de vecteurs de Burgers $\mathbf{b} = (b_x, 0, b_z)$ donnera lieu aux déplacements suivants selon x :

$$u_x(b_x, b_z) = u_x(b_x, 0) + u_x(0, b_z) \quad (77a)$$

$$u_x^i(b_x, b_z) = u_x^i(b_x, 0) + u_x^i(0, b_z) \quad (77b)$$

$$u_x^a(b_x, b_z) = u_x^a(b_x, 0) + u_x^a(0, b_z) \quad (77c)$$

De même selon z :

$$u_z(b_x, b_z) = u_z(b_x, 0) + u_z(0, b_z) \quad (78a)$$

$$u_z^i(b_x, b_z) = u_z^i(b_x, 0) + u_z^i(0, b_z) \quad (78b)$$

$$u_z^a(b_x, b_z) = u_z^a(b_x, 0) + u_z^a(0, b_z) \quad (78c)$$

Les déplacements totaux résultants u^i s'expriment alors :

$$u_x^i(b_x, b_z) = u_x(b_x, b_z) + u_x^i(b_x, b_z) + u_x^a(b_x, b_z) \quad (79a)$$

$$u_z^i(b_x, b_z) = u_z(b_x, b_z) + u_z^i(b_x, b_z) + u_z^a(b_x, b_z) \quad (79b)$$

2.2. Réseau de dislocations aléatoirement distribuées

2.2.1. Fonction de corrélation et formalisme de Krivoglaz

Comme nous venons de le voir, les déplacements induits par les dislocations dépendent fortement de l'épaisseur de la couche. Ainsi, les expressions développées au cours du chapitre 1 ne dépendant que de la longueur de corrélation (Δr) ne peuvent être utilisées pour décrire la distribution d'intensité diffractée par une couche déformée par un réseau de dislocations d'interface. Nous devons donc repartir de l'expression de l'amplitude diffusée par une couche. Nous allons utiliser dans ce paragraphe le formalisme établi par Krivoglaz³¹ décrivant l'intensité diffractée par un cristal contenant une distribution aléatoire de défauts et repris par Kaganer et al. dans le cas des dislocations d'interface³⁵. L'amplitude diffusée est alors obtenue en réalisant la somme sur tous les atomes du cristal :

$$E(\mathbf{Q}) = \sum_s \exp[-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_s + \mathbf{u}_s)] \quad (80)$$

\mathbf{r}_s est le vecteur position de la $s^{\text{ième}}$ maille du cristal non déformé, et $\mathbf{u}_s = \mathbf{u}(\mathbf{r}_s)$ est le vecteur déplacement dû aux défauts. L'intensité résulte alors de la moyenne

$$I(\mathbf{Q}) = \langle |E(\mathbf{Q})|^2 \rangle \quad (81)$$

réalisée sur toutes les positions de défauts possibles. Elle s'écrit comme une double somme sur s et s' :

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{s, s'} \exp[-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'})] G(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s'}) \quad (82)$$

avec la fonction de corrélation :

$$G(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s'}) = \langle \exp[-i\mathbf{Q}(\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_{s'})] \rangle \quad (83)$$

La moyenne $\langle \cdot \rangle$ est réalisée en considérant \mathbf{u}_s comme le déplacement dû à l'ensemble des contributions de déplacements dues à tous les défauts présents dans le cristal. Considérons dans un premier temps qu'il n'existe qu'un seul type de défauts dans le cristal. Le déplacement de la $s^{\text{ième}}$ maille résulte de la somme des déplacements dus à tous les défauts :

$$\mathbf{u}_s = \sum_t \mathbf{u}_{st} \quad (84)$$

avec

$$\mathbf{u}_{st} = \mathbf{u}(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_t) \quad (85)$$

le déplacement à la position \mathbf{r}_s dû à un défaut à la position \mathbf{r}_t . La somme peut être alors étendue à l'ensemble des mailles par l'introduction du taux d'occupation c_t . Celui-ci vaut 1 lorsqu'un défaut est présent dans la maille de vecteur \mathbf{r}_t , et 0 sinon. La valeur moyenne $c = \langle c_t \rangle$ est la densité de défauts. Finalement on obtient :

$$\mathbf{u}_s = \sum_t c_t \mathbf{u}_{st} \quad (86)$$

En substituant l'équation (86) dans l'équation (83) on fait apparaître le produit :

$$G(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s'}) = \left\langle \prod_t \exp[-i c_t \mathbf{Q}(\mathbf{u}_{st} - \mathbf{u}_{s't})] \right\rangle \quad (87)$$

En supposant que les défauts ne sont pas corrélés, c'est à dire que le champ de déplacement de chaque dislocation s'atténue assez rapidement pour ne pas influencer ceux des dislocations

voisines, alors l'équation (87) se compose d'un produit de termes statistiquement indépendants. La moyenne de chacun de ces termes peut être développée de la façon suivante :

$$\langle \exp[-i c_t \mathbf{Q}(\mathbf{u}_{st} - \mathbf{u}_{s',t})] \rangle = c \exp[-i \mathbf{Q}(\mathbf{u}_{st} - \mathbf{u}_{s',t})] + 1 - c \quad (88)$$

puisque c_t ne peut prendre que deux valeurs : 1 avec une probabilité c et 0 avec une probabilité $(1 - c)$. L'équation (87) devient alors :

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s') &= \prod_t \left\{ c \exp[-i \mathbf{Q}(\mathbf{u}_{st} - \mathbf{u}_{s',t})] + 1 - c \right\} \\ &= \exp \sum_t \ln \left\{ c \exp[-i \mathbf{Q}(\mathbf{u}_{st} - \mathbf{u}_{s',t})] + 1 - c \right\} \\ &= \exp[-T(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s')] \end{aligned} \quad (89)$$

Pour de très faibles densités de défauts, $c \ll 1$, le développement limité du logarithme permet de simplifier la fonction de corrélation, telle que :

$$T(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s') = c \sum_t \left\{ 1 - \exp[-i \mathbf{Q}(\mathbf{u}_{st} - \mathbf{u}_{s',t})] \right\} \quad (90)$$

Généralement, plusieurs types de défauts contribuent à \mathbf{u}_s . Par exemple des dislocations d'interface présentant des lignes dans des directions différentes constituent différents types de dislocations. Le déplacement \mathbf{u}_s s'écrit alors :

$$\mathbf{u}_s = \sum_{\alpha} \mathbf{u}_{s\alpha} \quad (91)$$

où α représente un type de défauts. On introduit alors un taux d'occupation $c_{t\alpha}$ valant 1 si le défaut de type α est présent sur le site t , et 0 sinon. La densité de défauts de type α étant donnée par $c_{\alpha} = \langle c_{t\alpha} \rangle$. Alors l'équation (90) devient :

$$T(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s') = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \sum_t \left\{ 1 - \exp[-i \mathbf{Q}(\mathbf{u}_{st\alpha} - \mathbf{u}_{s',t\alpha})] \right\} \quad (92)$$

2.2.2. Intensité diffractée par un réseau de dislocations aléatoirement distribuées

A partir des considérations précédentes, l'intensité diffractée par une couche contenant des dislocations d'interface aléatoirement distribuées peut s'écrire en fonction de q_x et q_z :

$$I(q_x, q_z) = \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x, 0) \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dz_s dz_{s'} \cdot \Omega(z_s) \Omega(z_{s'}) \exp\left\{-i[q_x x + q_z(z_s - z_{s'})]\right\} G(x, z_s, z_{s'}) \quad (93)$$

Notons que dans le cas présent, contrairement à Kaganer³⁵, nous faisons clairement apparaître les facteurs de forme Ω et le volume de corrélation détaillés au cours du chapitre 1. Pour un réseau de lignes de dislocations parallèles à x et à y , la fonction de corrélation se décompose en deux termes tels que $T = T_x + T_y$. Pour le premier réseau de dislocations (parallèle à x), effectuer la somme sur toutes les positions possibles de défauts de l'équation (92) revient à réaliser l'intégrale $a^{-1} \int dy$, où a est le paramètre de maille. On fait ainsi apparaître la densité linéaire de dislocations $\rho_\alpha = c_\alpha/a$:

$$T_x(z_s, z_{s'}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dy \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-i\mathbf{Q}(\mathbf{u}_{\alpha}(y, z_s) - \mathbf{u}_{\alpha}(y, z_{s'}))\right] \right\} \quad (94)$$

Cette partie de la fonction de corrélation ne dépend pas de x car les déplacements induits par des dislocations parallèles à l'axe x ne dépendent que de y et z . Pour le système de dislocations parallèles à l'axe y , T_y dépend de x suivant:

$$T_y(x, z_s, z_{s'}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-i\mathbf{Q}(\mathbf{u}_{\alpha}(x', z_s) - \mathbf{u}_{\alpha}(x' - x, z_{s'}))\right] \right\} \quad (95)$$

En considérant des grandes longueurs de corrélation ($x \rightarrow \infty$), la fonction de corrélation devient :

$$T_{\infty}(z_s, z_{s'}) = \lim_{x \rightarrow \infty} T(x, z_s, z_{s'})$$

Alors, on obtient la partie cohérente de l'intensité :

$$I_c(q_x, q_z) = \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x, 0) \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dz_s dz_{s'} \cdot \Omega(z_s) \Omega(z_{s'}) \exp\left\{-i[q_x x + q_z(z_s - z_{s'})]\right\} \exp\left[-T_{\infty}(z_s, z_{s'})\right] \quad (96)$$

Dans le cas d'une couche exempte de dislocation $T_\infty = 0$, on retrouve ainsi les expressions du chapitre 1 calculées pour des volumes de corrélation correspondant à des formes prismatiques, et suivant q_z on obtient le résultat bien connu :

$$I_c(q_z) = \frac{\sin^2(q_z t/2)}{(q_z/2)^2}$$

Par conséquent, la partie diffuse de l'intensité est aisément obtenue en soustrayant l'équation (96) à l'équation (93) :

$$I_d(q_x, q_z) = \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x, 0) \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dz_s dz_{s'} \cdot \Omega(z_s) \Omega(z_{s'}) \exp\left\{-i[q_x x + q_z(z_s - z_{s'})]\right\} \\ \times \left\{ \exp[-T(x, z_s, z_{s'})] - \exp[-T_\infty(z_s, z_{s'})] \right\} \quad (97)$$

Cette expression fait intervenir plusieurs intégrales, elle peut néanmoins se simplifier dans le cas de très faibles densités de dislocations $\rho t \ll 1$.

Ne considérons qu'un seul système de dislocations parallèles à y . Alors $T_{y\infty}$ tend vers 0 pour de grandes valeurs de x' puisque $\mathbf{u}_\alpha(x', z)$ tend vers 0. Par ailleurs, $T(x, z_s, z_{s'})$ est faible ($\rho t \ll 1$), alors la simplification $\exp(-T) \approx 1 - T$ peut être appliquée à l'équation (97). Finalement, Kaganer³⁵ a montré qu'en changeant l'ordre d'intégration, la distribution d'intensité diffuse prenait la forme :

$$I_d(q_x, q_z) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dx \Omega(x) \int_0^{\infty} dz \cdot \Omega(z) \exp(-iq_x x) \exp(-iq_z z) \left\{ \exp[-i\mathbf{Q}\mathbf{u}_{\alpha}(x, z)] - 1 \right\} \right|^2 \quad (98)$$

Cette expression ne fait intervenir que la densité de dislocations (apparaissant comme un poids attribué à chaque type de dislocations) et le déplacement associé à une seule dislocation (cf paragraphe 2.2.1). Elle donne lieu à une distribution tout à fait particulière de l'intensité diffuse. Nous allons détailler ses caractéristiques à l'aide de quelques exemples.

Choisissons tout d'abord un réseau composé d'un seul type de dislocations coin parallèles à y , aléatoirement distribuées à l'interface couche/substrat et de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$. Ce type de dislocations correspond à la suppression de demi-plans perpendiculaires à l'interface. La distribution d'intensité diffuse correspondante suivant q_x , pour une réflexion symétrique $\mathbf{Q} = (0, 0, Q_z)$, est calculée à partir de la composante u_z^l des déplacements (équation

(79b)). Le résultat est présenté figure 49a. La distribution d'intensité associée à ce type de dislocations ne présente qu'un seul maximum centré en $q_x = 0$. Par contre, lorsque l'on considère en plus une composante b_z du vecteur de Burgers, il apparaît alors un maximum secondaire à gauche (figure 49b, $\mathbf{b} = (b_x, 0, -b_z)$) ou à droite (figure 49c, $\mathbf{b} = (b_x, 0, +b_z)$) du maximum principal d'intensité. Ce type de dislocations induit en effet des inclinaisons préférentielles des plans cristallins dues à la suppression de demi-plans qui sont cette fois inclinés par rapport à l'interface. Finalement, si on prend en compte ces deux derniers types de dislocations simultanément, le profil d'intensité diffuse présente alors deux maxima symétriques de part et d'autre du maximum en $q_x = 0$ (figure 49d).

Dans le cas de fortes densités de dislocations ($\rho t \gg 1$), une expression simple, donnant une forme gaussienne à la distribution d'intensité diffractée peut être obtenue³⁵. Pour des réflexions symétriques elle s'exprime de la façon suivante :

$$I(q_x, q_z) \propto \exp\left[-\frac{q_x - q_{x0}}{2\sigma_x^2}\right] + \exp\left[-\frac{q_z - q_{z0}}{2\sigma_z^2}\right] \quad (99)$$

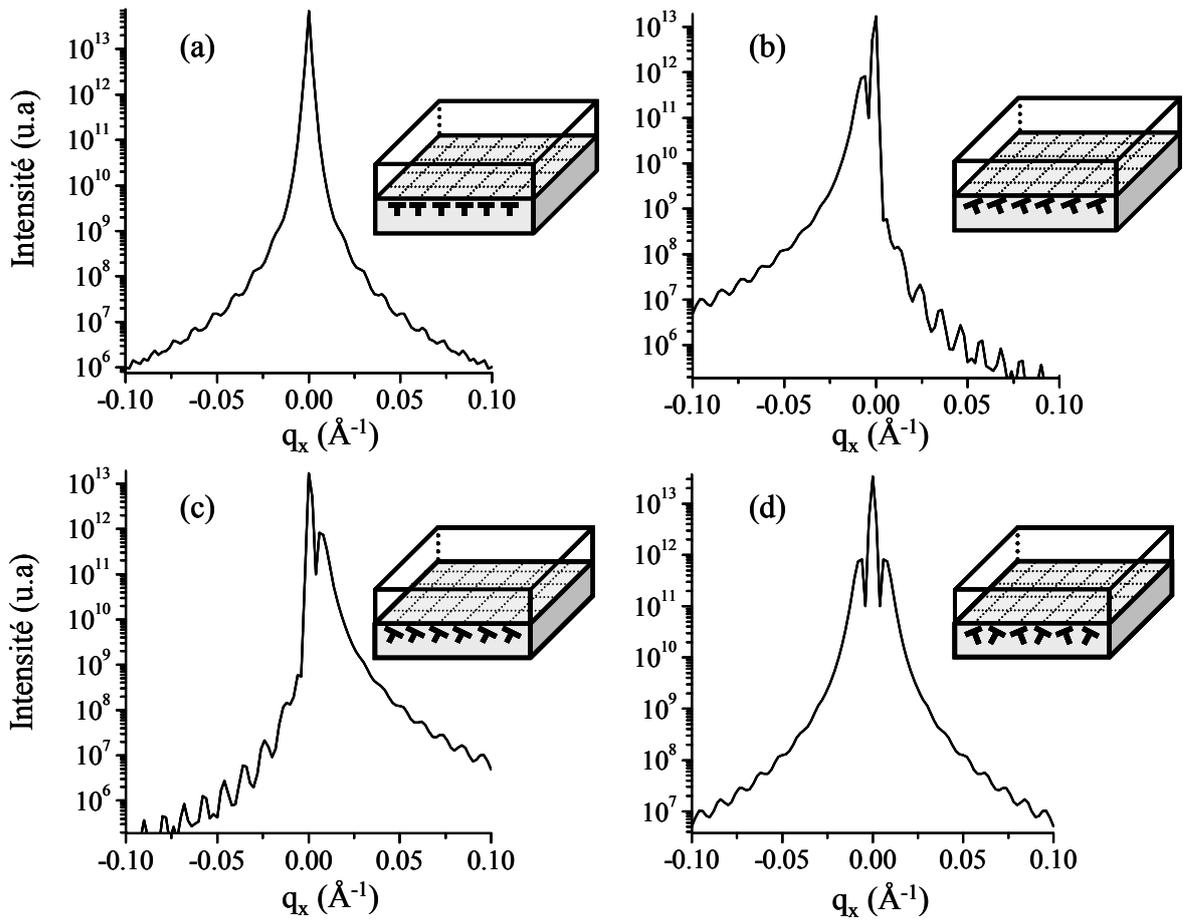
avec q_{x0} et q_{z0} les déplacements respectivement suivant x et z du pic de diffraction dus aux déformations homogènes induites par les dislocations. Ils dépendent de la composante b_x du vecteur de Burgers et de la densité de dislocations suivant :

$$q_{x0} = \rho Q_x b_x \text{ et } q_{z0} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \rho Q_z b_x \text{ avec } \rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad (100)$$

Notons que ces équations sont strictement équivalentes à l'équation (113) du paragraphe 3.3.3 de ce chapitre. σ_x^2 et σ_z^2 sont les variances respectivement suivant q_x et q_z . Celles-ci sont également proportionnelles à la densité de dislocations :

$$\sigma_x^2 = \rho \frac{Q_z^2(b_x^2 + 5b_z^2)}{4\pi t} \text{ et } \sigma_z^2 = \left(\frac{\nu}{1-\nu}\right)^2 \rho \frac{Q_z^2(b_x^2 + b_z^2)}{2\pi t} \quad (101)$$

figure 49 : intensité diffuse calculée à partir de l'équation (98) pour un réseau de dislocations coin parallèles à y et aléatoirement distribuées à l'interface, (a) $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$, (b) $\mathbf{b} = (b_x, 0, -b_z)$, (c) $\mathbf{b} = (b_x, 0, +b_z)$, (d) $\mathbf{b} =$



$(b_x, 0, \pm b_z)$.

2.3. Réseau de dislocations périodiquement distribuées

Lorsque les dislocations sont périodiquement réparties à l'interface couche/substrat, un autre formalisme est utilisé. Cette fois nous avons développé les expressions des déplacements dus à un réseau de dislocations périodiques à partir des champs de contraintes donnés par Hirth et Lothe dans [196]. Dans la mesure où ces défauts ne sont pas aléatoirement distribués, les expressions des déplacements ont pu être implémentées directement dans l'expression de l'amplitude diffractée.

$$E = \int d^3 \mathbf{r} \cdot \Omega(\mathbf{r}) \exp[-i \mathbf{h} \mathbf{u}(\mathbf{r})] \exp(-i \mathbf{q} \mathbf{r}) \quad (102)$$

Pour une réflexion symétrique : $\mathbf{h} = (0, 0, h_z)$, n'est sélectionnée que la composante z du vecteur de déplacements. Nous ne présenterons donc que les expressions de u_z pour différents vecteurs de Burgers.

D'après Hirth et Lothe¹⁹⁶, les composantes σ_{zz} et σ_{xx} du tenseur des contraintes correspondant à un réseau de dislocations périodiques parallèles à l'interface de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = (0, 0, b_z)$ s'écrivent :

$$\sigma_{zz} = -\sigma_0 \sin\left(2\pi \frac{x}{D_{bz}}\right) \left[\cosh\left(2\pi \frac{z}{D_{bz}}\right) - \cos\left(2\pi \frac{x}{D_{bz}}\right) + 2\pi \frac{z}{D_{bz}} \sinh\left(2\pi \frac{z}{D_{bz}}\right) \right] \quad (103)$$

$$\sigma_{xx} = -\sigma_0 \sin\left(2\pi \frac{x}{D_{bz}}\right) \left[\cosh\left(2\pi \frac{z}{D_{bz}}\right) - \cos\left(2\pi \frac{x}{D_{bz}}\right) - 2\pi \frac{z}{D_{bz}} \sinh\left(2\pi \frac{z}{D_{bz}}\right) \right] \quad (104)$$

avec

$$\sigma_0 = \frac{\mu b_z}{2D_{bz}(1-\nu)} \left[\cosh\left(2\pi \frac{z}{D_{bz}}\right) - \cos\left(2\pi \frac{x}{D_{bz}}\right) \right] \quad (105)$$

D_{bz} est la distance entre les dislocations, et $\mu = E/[2(1-\nu)]$ (avec E le module d'Young). Les équations (103-105) correspondent au schéma de la figure 50a.

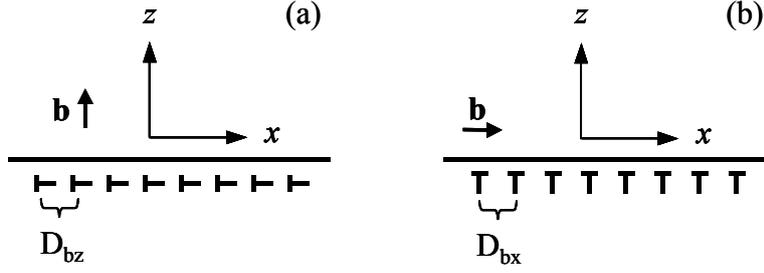


figure 50 : réseaux de dislocations coin périodiques parallèles à l'interface, (a) $\mathbf{b} = (0,0,b_z)$, (b) $\mathbf{b} = (b_x,0,0)$.

Or, pour des cristaux isotropes, on peut exprimer la relation contrainte-déformation simplement :

$$e_{zz} = \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \quad (106)$$

Par ailleurs, le calcul des contraintes induites par une seule dislocation coin parallèle à y montre que¹⁹⁶ :

$$\sigma_{yy} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz}) \quad (107)$$

Cette relation est supposée vérifiée pour un réseau de dislocations périodiques parallèles à y . Ainsi, l'équation (106) devient :

$$e_{zz} = \frac{1}{E} [(1 - \nu^2)\sigma_{xx} - \nu(1 + \nu)\sigma_{zz}] \quad (108)$$

Après intégration de l'équation (108) on obtient finalement l'expression des déplacements suivant z :

$$u_z(x, z, b_z) = -\frac{b_z}{2\pi} \left[\frac{(1-2\nu)}{2(1-\nu)} \arctan \left[\frac{\tanh(\pi z/D_{bz})}{\tan(\pi x/D_{bz})} \right] \right] - \frac{z b_z / D_{bz}}{4(1-\nu)} \left[\frac{\sin(2\pi x/D_{bz})}{\cos(2\pi x/D_{bz}) - \cosh(2\pi z/D_{bz})} \right] + \frac{b_z}{4\pi(1-\nu)} \arctan \left[\frac{\sin(2\pi x/D_{bz})}{\exp(2\pi z/D_{bz}) - \cos(2\pi x/D_{bz})} \right] \quad (109)$$

Le même raisonnement peut être suivi pour obtenir les déplacements dus au réseau de dislocations périodiques de la figure 50b. Cette fois le vecteur de Burgers est $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$ et les dislocations sont espacées de D_{bx} .

On obtient finalement :

$$u_z(x, z, b_x) = -\frac{b_x}{2} \pi \left\{ \frac{1-2\nu}{4(1-\nu)} \ln \left[\cosh(2\pi z/D_{bx}) - \cos(2\pi x/D_{bx}) \right] \right\} - \frac{z b_x / D_{bx}}{4(1-\nu)} \left[\frac{\sinh(2\pi z/D_{bx})}{\cos(2\pi x/D_{bx}) - \cosh(2\pi z/D_{bx})} \right] \quad (110)$$

On retrouve ici des expressions similaires à celles obtenues par Kaganer¹⁹⁸ pour les déplacements u_x . Pour une réflexion symétrique, l'intensité diffractée suivant q_x par un réseau périodique de dislocations s'obtient à partir de l'équation (102) :

$$I(q_x) = \left| \int_0^t \int_0^D dz dx \cdot \exp[-i h_z u_z(x, z, b_x, b_z)] \exp(-i q_x x) \right|^2 \quad (111)$$

Les effets induits par un réseau de dislocations périodiques sur la distribution d'intensité diffractée ont été mis en évidence par le calcul de $I(q_x)$ pour différents types de dislocations à l'aide des équations (109-111). De façon analogue aux calculs effectués dans le paragraphe précédent (figure 49), nous avons considéré quatre cas. Dans le premier cas (figure 51a), le vecteur de Burgers ne possède qu'une composante suivant x . Il correspond à un réseau de demi-plans verticaux périodiques et espacés de $D_{bx} = 10$ nm. Le champ de déplacement associé à ce réseau de dislocations est simplement donné par l'équation (110). Le profil d'intensité correspondant présente en plus des franges d'épaisseur (franges de faible période) un réseau de pics satellites périodiquement répartis de part et d'autre du maximum d'intensité diffractée. La distance entre ces satellites est inversement proportionnelle à la distance interdislocation. Le réseau de dislocations de la figure 51b peut être décrit comme la somme de deux sous-réseaux, l'un de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$ dont les dislocations sont espacées de $D_{bx} = 10$ nm et l'autre de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = (0, 0, -b_z)$ dont les dislocations sont espacées de $D_{bz} = 10$ nm. Le champ de déplacements associé à ce réseau de dislocations résulte alors de la somme des champs de déplacements $u_z(x, z, b_x)$ et $u_z(x, z, b_z)$. Comme précédemment, ce réseau de dislocations donne lieu à l'apparition de pics satellites périodiques. Cependant, cette fois on remarque que la distribution d'intensité est asymétrique, ceci provient de la composante b_z du vecteur de Burgers impliquant une inclinaison des demi-plans insérés. Lorsque l'on change le signe de b_z (figure 51c), on obtient le même résultat, l'asymétrie étant cependant inversée. Finalement, un réseau de dislocations alternativement « inclinées » à gauche et à droite peut être obtenu en considérant trois sous-réseaux de

dislocations (figure 51d). Le premier présente des dislocations espacées de $D_{bx} = 10$ nm de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$, le deuxième présente des dislocations espacées de $D_{bz} = 2D_{bx}$ de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = (0, 0, -b_z)$ et le dernier présente des dislocations espacées de $D_{bz} = 2D_{bx}$ de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = (0, 0, +b_z)$ et est décalé en x de D_{bx} par rapport aux deux autres réseaux. L'espacement intersatellite est cette fois divisé par 2 puisque le motif du réseau de dislocations est constitué d'une dislocation avec $\mathbf{b} = (b_x, 0, +b_z)$ et d'une dislocation avec $\mathbf{b} = (b_x, 0, -b_z)$ et présente par conséquent une périodicité égale à $2D_{bx}$.

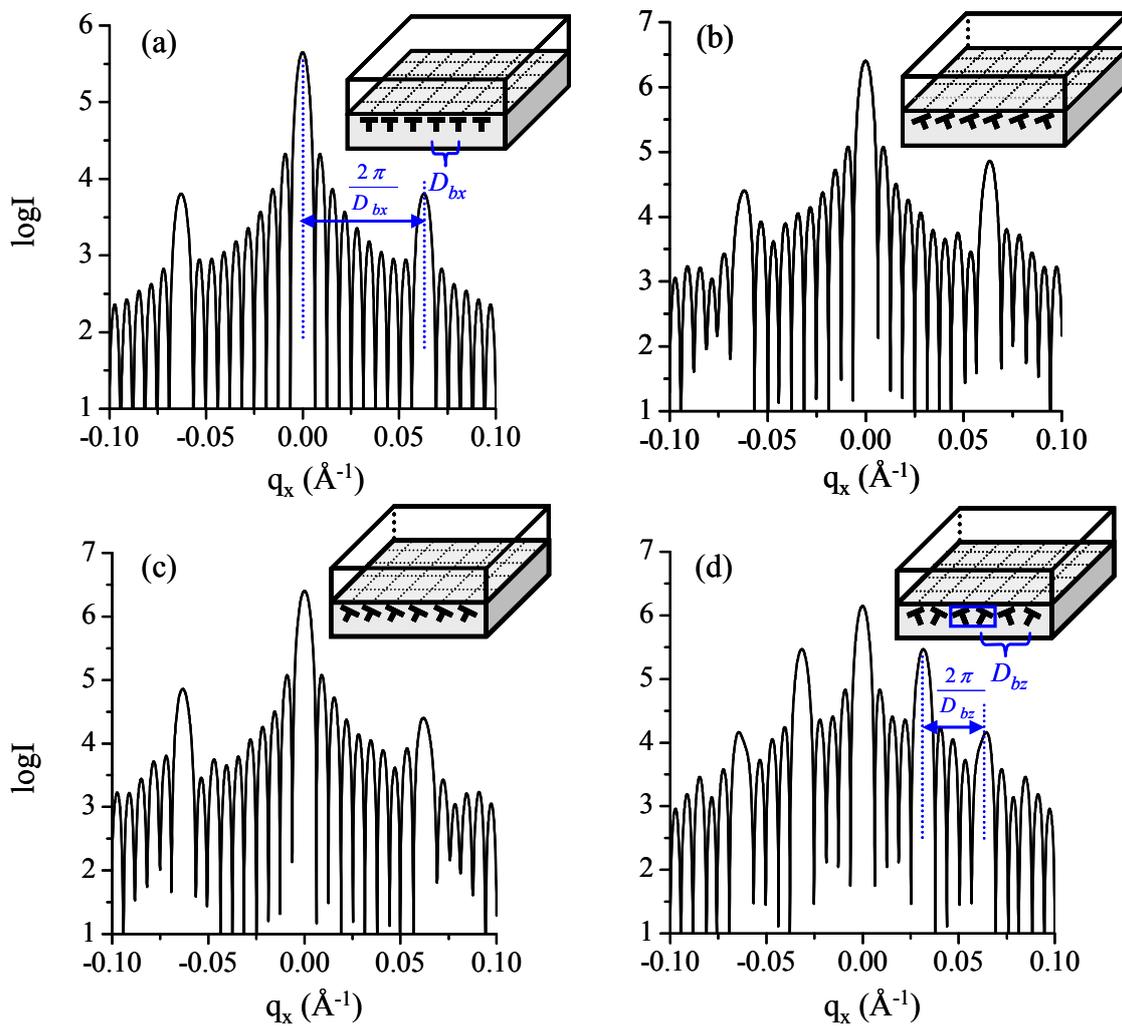


figure 51 : intensité diffractée calculée à partir de l'équation (111) pour un réseau de dislocations coin périodiques. (a) $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$, (b) $\mathbf{b} = (b_x, 0, -b_z)$, (c) $\mathbf{b} = (b_x, 0, +b_z)$, (d) $\mathbf{b} = (b_x, 0, \pm b_z)$. Dans chaque cas, la cellule de calcul correspond à 10 dislocations avec $t = D = 100$ nm.

Il est intéressant de constater que, contrairement au cas des dislocations aléatoirement distribuées, les dislocations périodiques ne produisent aucun élargissement des pics de

diffraction. Comme nous allons le voir à la fin de ce paragraphe, ceci est dû au fait que ces dislocations induisent principalement des déformations homogènes (à l'exception de la zone proche de l'interface). Remarquons de plus que les contraintes dues aux dislocations images ne sont pas prises en compte. En effet, lorsque $z \gg D_{bz}/2$, Hirth et Lothe ont montré que les contraintes décroissent exponentiellement vers 0 avec z du fait de l'écrantage des champs de déplacements des dislocations lorsque celles-ci sont périodiquement distribuées¹⁹⁹. Pour $z = 2D_{bz}$ les contraintes induites par le réseau de dislocations périodiques sont 100 fois plus faibles que celles induites par une seule dislocation pour la même valeur de z . Sur la figure 52 sont représentés les champs de déplacements u_z suivant x et z autour d'une seule dislocation coin isolée et autour de deux dislocations coin appartenant à un réseau périodique. On remarque sur la figure 52a que lorsque l'épaisseur de la couche atteint la distance interdislocation (5 nm), la couche est déformée de façon homogène. Dans le cas d'une seule dislocation (figure 52b), la couche n'est pas déformée de façon homogène et ce quel que soit z . Dans ce dernier cas (correspondant à la figure 49), les déformations hétérogènes donnent lieu à deux pics satellites sur la distribution de diffusion diffuse suivant q_x (dans le cas de deux types de dislocations : $+b_z$ et $-b_z$) alors que dans le premier cas (correspondant à la figure 51), les champs de déformations hétérogènes générées proche de l'interface sont répartis de façon périodique en x et induisent ainsi des pics satellites périodiques sur la distribution d'intensité diffractée suivant q_x .

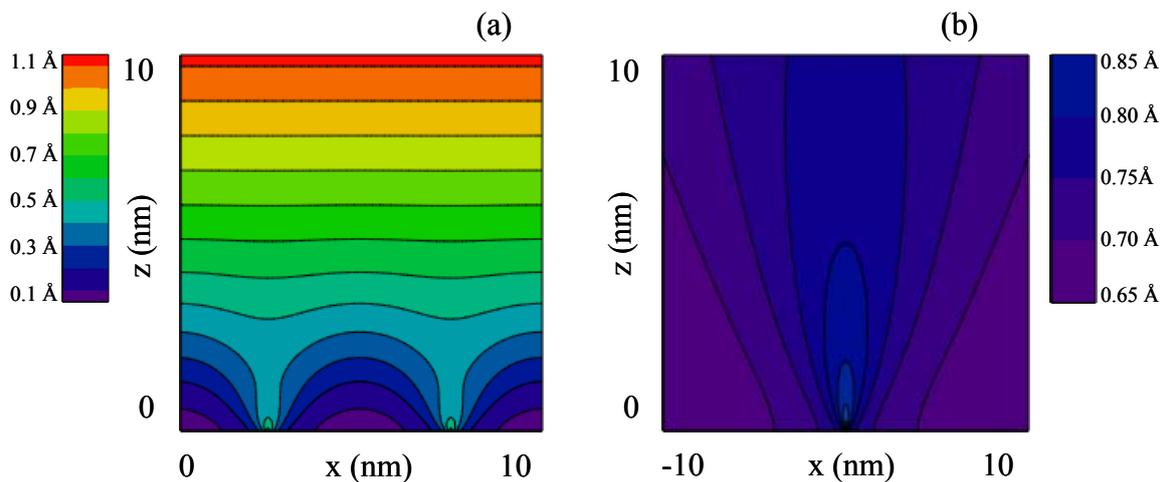


figure 52 : champ de déplacements u_z induit par (a) deux dislocations coin espacées de 5 nm avec $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$, par (b) une dislocation coin avec $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$.

3. APPLICATION A L'ETUDE DU SYSTEME ZrO_2/MgO

Le système ZrO_2/MgO a la particularité de présenter un fort désaccord paramétrique. Celui-ci est évalué à $\bar{\epsilon}_0 = 21,2\%$ en considérant le paramètre de maille de la zircone cubique, $a = 5,106 \text{ \AA}$, et le paramètre de maille de MgO (cubique de groupe d'espace $Fm3m$) $a = 4,213 \text{ \AA}$. L'interface est donc soumise à de fortes contraintes épitaxiales. Le système ne peut être stable que s'il existe des mécanismes permettant d'accommoder les deux réseaux cristallins. Compte tenu de la valeur élevée du désaccord paramétrique existant entre ZrO_2 et MgO , des effets importants de relaxation des contraintes sont attendus sur les distributions d'intensité diffractée. Nous nous proposons ici d'étudier les mécanismes responsables de l'accommodation des paramètres de maille dans ce système.

3.1. Etat de contrainte

Comme nous l'avons vu au cours du premier chapitre, pour dissocier la relaxation d'origine mécanique de la relaxation d'origine chimique, il est nécessaire de cartographier des nœuds correspondant à des réflexions asymétriques. Dans le but d'évaluer l'état de contrainte au sein de la couche de zircone, nous avons cartographié (à température ambiante) le nœud (-204).

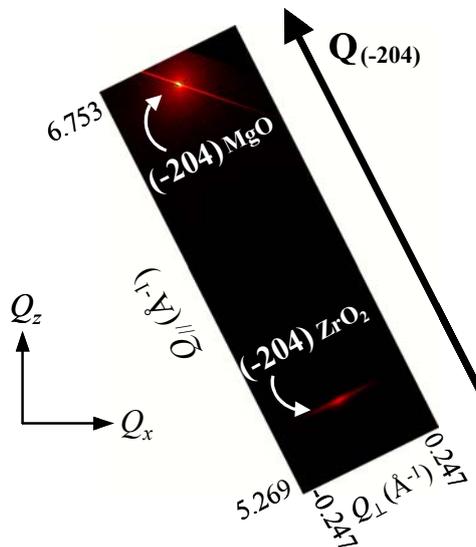


figure 53 : cartographie du nœud (-204) de MgO et ZrO_2 pour $\phi = 0^\circ$.

Sur la figure 53, l'alignement des nœuds asymétriques (-204) de la couche et du substrat suivant la direction du vecteur de diffusion $Q_{(-204)}$ montre qualitativement que l'interface ZrO_2/MgO est semi-cohérente. Ainsi, une simple observation de la cartographie nous permet

de conclure que la couche de zircon est complètement relaxée mécaniquement sur son substrat (cf chapitre 1). Ceci peut être montré également de façon quantitative. Pour ce faire, des mesures relatives des paramètres de maille de la couche ont été effectuées, à l'aide de cartographies de réflexions symétriques et asymétriques. En effet, notre diffractomètre n'étant pas équipé d'optiques arrières, il ne permet pas la réalisation de mesures absolues des paramètres de maille. Les méthodes dites « absolues » illustrées par les travaux de P. F. Fewster^{122,123,124} permettent d'atteindre une erreur relative de l'ordre de 10^{-9} sur les paramètres de maille. Ces méthodes consistent à mesurer l'angle de Bragg d'une réflexion sans aucune référence à une origine angulaire. Dans notre cas, nous appliquons alors une mesure relative en utilisant le pic de diffraction du substrat (supposé parfaitement connu) comme étalon interne. Celui-ci est utilisé comme référence angulaire pour obtenir la position relative en Q_x et Q_z du nœud de la couche avec une précision de l'ordre de 10^{-4} . Finalement, les paramètres de maille de la couche de zircon s'obtiennent à partir des expressions suivantes :

$$a_x = \frac{2\pi H}{Q_x(MgO) + \Delta Q_x}$$

$$a_z = \frac{2\pi L}{Q_z(MgO) + \Delta Q_z} \quad (112)$$

ΔQ_x et ΔQ_z sont les espacements respectivement suivant Q_x et Q_z entre les nœuds de la couche et du substrat. $Q_x(MgO)$ et $Q_z(MgO)$ définissent la position du nœud du substrat. A partir de cette méthode, on obtient les paramètres de maille suivants : $a_x = a_z = 5,096 \text{ \AA}$. Ces valeurs attestent l'existence de la symétrie cubique pour la couche de ZrO_2 et par conséquent confirme la semi-cohérence de l'interface. En effet, si l'interface avait été cohérente, le paramètre de maille de MgO ($4,213 \text{ \AA}$) étant plus petit que le paramètre de maille libre de contrainte de ZrO_2 ($5,106 \text{ \AA}$), la couche aurait été soumise à des contraintes de compression suivant x ce qui aurait donné lieu à des déformations de tension suivant z . Autrement dit, la couche aurait été distordue de façon tétragonale. Remarquons cependant que le paramètre de maille mesuré reste légèrement inférieur au paramètre libre de contrainte de ZrO_2 .

3.2. Interdiffusion entre la couche et le substrat

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1, une relaxation d'origine chimique a pour effet de réduire le désaccord paramétrique en faisant varier de façon isostatique les paramètres de maille de la couche. Ceux-ci se rapprochent alors des paramètres de maille du substrat. Ici, l'accommodation des paramètres de maille est due à la grande affinité chimique existant entre

ZrO₂ et MgO. La zircone est connue pour le grand nombre de dopants avec lesquels elle est susceptible de former une solution solide. Cela se manifeste par une interdiffusion entre la couche de zircone et le substrat de magnésie, celle-ci est mise en évidence sur l'image de microscopie électronique en transmission de la figure 54. Sur cette figure, on voit nettement que l'interface entre l'îlot de zircone et le substrat s'est enfoncée dans le substrat. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet Kirkendall^{200,201}, montre l'existence d'une réaction chimique entre ZrO₂ et MgO. Cette situation est assez souvent rencontrée en pratique et donne lieu à l'apparition de solutions solides Zr_{1-x}Mg_xO_{2-x} ainsi qu'à la stabilisation de la phase cubique de la zircone²⁰².

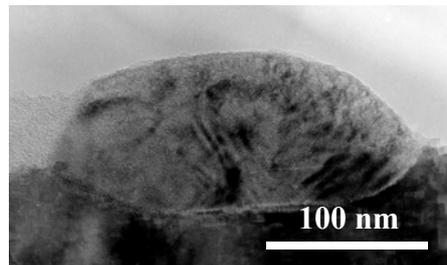


figure 54 : coupe transverse de l'interface ZrO₂/MgO réalisée par microscopie électronique en transmission.

Nous avons évalué le taux de MgO incorporé dans ZrO₂ à l'aide de l'équation (69) exprimant le paramètre de maille en fonction de la fraction molaire de dopant. On obtient une fraction molaire de MgO de $x = 5,6\%$. Ceci correspond à une faible réduction du désaccord paramétrique qui passe de 21,2% à 20,9% soit en terme de relaxation chimique à un taux de $R_c = 1,1\%$. Au regard de la faible valeur de R_c obtenue, ce mécanisme d'interdiffusion n'est assurément pas suffisant pour accommoder les paramètres de maille de la couche et du substrat. Un autre mécanisme en est donc responsable.

3.3. Formation de dislocations d'interface

3.3.1. Microstructure dans le plan de la couche

Afin d'étudier le mécanisme responsable de la parfaite accommodation des paramètres de maille entre MgO et ZrO₂, nous avons étudié la microstructure dans le plan de la couche à l'aide de coupes transversales des nœuds (002) et (004) de la couche. Tout d'abord, nous remarquons sur la figure 55 que les profils transversaux (002) et (004) sont parfaitement superposables lorsqu'ils sont tracés en fonction de la variable angulaire $\Delta\omega$. Un tel comportement indique que l'élargissement de ces profils est dû à l'existence de déformations hétérogènes au sein de la couche⁷³ puisque celles-ci dépendent de l'ordre de réflexion. Par

ailleurs, comme nous l'avons vu précédemment, les dislocations périodiques donnent lieu à des pics satellites (espacés de $2\pi/D_b$) sur la distribution d'intensité. Dans ce cas, les profils (002) et (004) devraient se superposer en fonction de q_x et non en fonction de $\Delta\omega$ puisque l'espace intersatellite reste le même quel que soit l'ordre de réflexion.

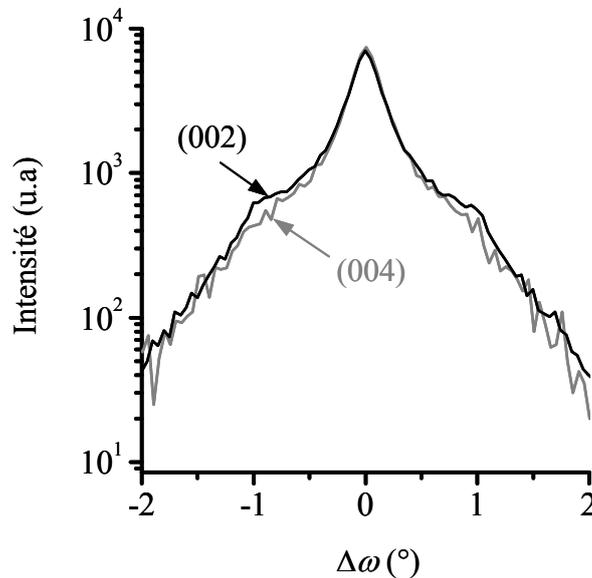


figure 55 : superposition des coupes transversales des nœuds (002) et (004) de la couche de ZrO_2 suivant la direction $[100]$.

Dans le cas présent, l'élargissement des profils (00 l) peut donc raisonnablement être attribué aux déformations hétérogènes générées par la formation de dislocations distribuées aléatoirement à l'interface ZrO_2/MgO . En effet, les profils de la figure 55 présentent deux maxima secondaires de part et d'autre du maximum d'intensité diffractée. Les calculs effectués au paragraphe 2.2 nous permettent de conclure que la présence de tels « épaulements » montre d'une part que nous nous situons dans le cas d'une faible densité de dislocations (sans quoi nous n'observerions pas ces épaulements) et atteste d'autre part de l'existence d'une composante coin inclinée du vecteur de Burgers³⁵. Ainsi, les demi-plans manquants ($a_{MgO} < a_{ZrO_2}$) associés à ces dislocations sont inclinés par rapport à l'interface induisant alors deux inclinaisons préférentielles des plans (00 l) de la couche. Il est alors raisonnable d'imaginer que de telles dislocations doivent induire un effet anisotrope de l'élargissement des profils transversaux avec ϕ .

3.3.2. Cartographie tridimensionnelle du nœud (002) de la couche de zircon

Une série de cartographies (Q_x, Q_z) du nœud (002) de la zircon a ainsi été réalisée pour différentes valeurs de ϕ comprises entre 0 à 180° (avec un pas de 9°). L'ensemble de ces cartographies en fonction de ϕ constitue la cartographie tridimensionnelle du nœud (002). Des coupes transversales ont ensuite été extraites de chacune de ces cartographies afin de reconstituer la distribution d'intensité diffractée dans le plan de la couche (Q_x, Q_y) (figure 56a et b).

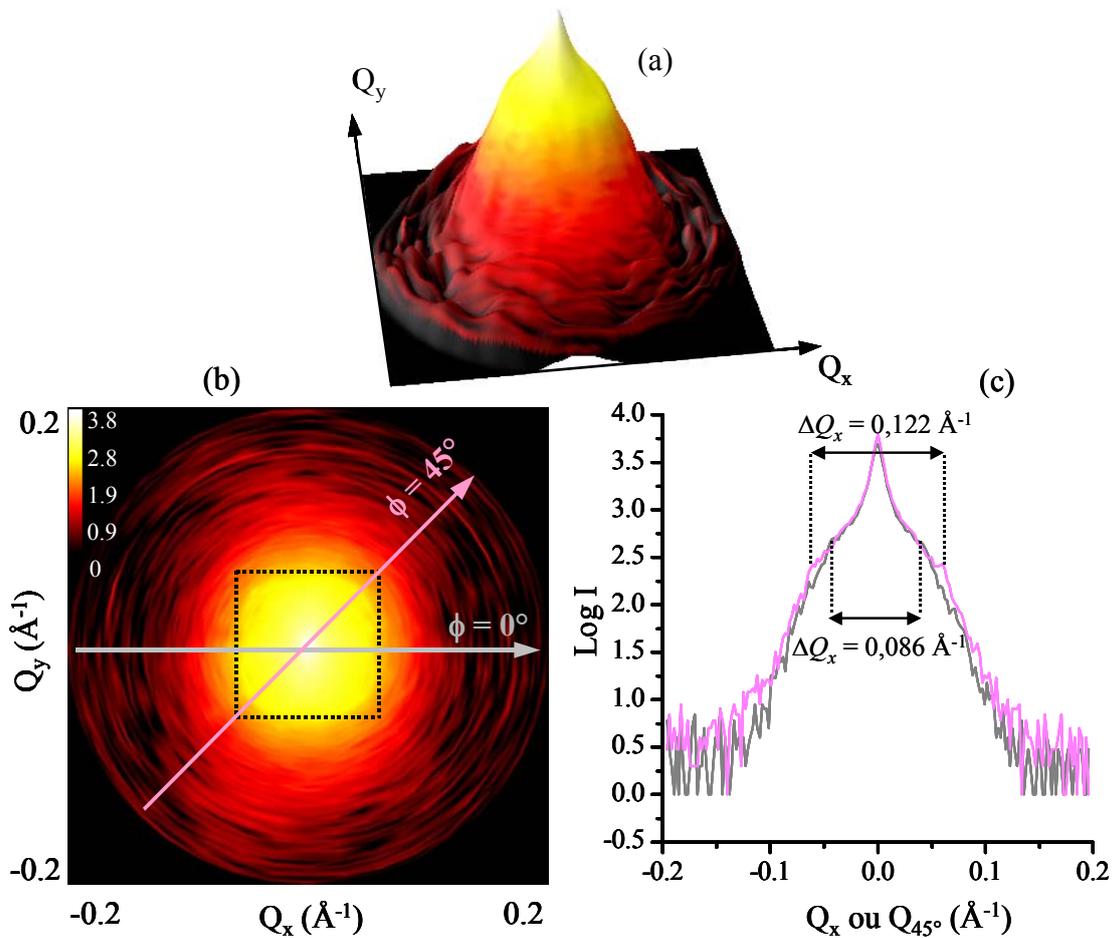


figure 56 : cartographie (Q_x, Q_y) (a) 3D et (b) 2D du nœud (002) de la couche de zircon. (c) superposition des profils d'intensité diffractée à $\phi = 0$ (Q_x) et $\phi = 45^\circ$ (Q_{45°).

La figure 56b montre que l'évolution de la position des épaulements en ϕ suit un carré dont les côtés sont parallèles aux axes a^* et b^* de la couche de zircon. Nous avons superposé (figure 56c) les profils d'intensité diffractée à $\phi = 0$ et $\phi = 45^\circ$ pour lesquels nous constatons que la position respective de leurs épaulements est $(-0,043 \text{ \AA}^{-1}; 0,043 \text{ \AA}^{-1})$ et

($-0,061 \text{ \AA}^{-1}$; $0,061 \text{ \AA}^{-1}$). Le rapport entre ces valeurs est égal à $\sqrt{2}$. Ces résultats montrent que l'élargissement de ces profils peut être attribué à un champ de déformation de symétrie carrée, c'est à dire à l'existence d'un réseau carré de dislocations distribuées parallèlement aux axes a^* et b^* de la couche.

3.3.3. Système de glissement des dislocations

Toutes les considérations précédentes peuvent nous permettre de déterminer le système de glissement de ces dislocations. Tout d'abord, seules les dislocations dont la ligne est contenue dans le plan de l'interface sont susceptibles de relaxer les contraintes épitaxiales entre la couche et le substrat. A partir de cette première condition, la bibliographie concernant la plasticité de la zirconite indique trois systèmes de glissement possibles^{203,204}, $\langle 110 \rangle \{111\}$, $\langle 110 \rangle \{110\}$ et $\langle 110 \rangle \{001\}$, représentés sur la figure 57.

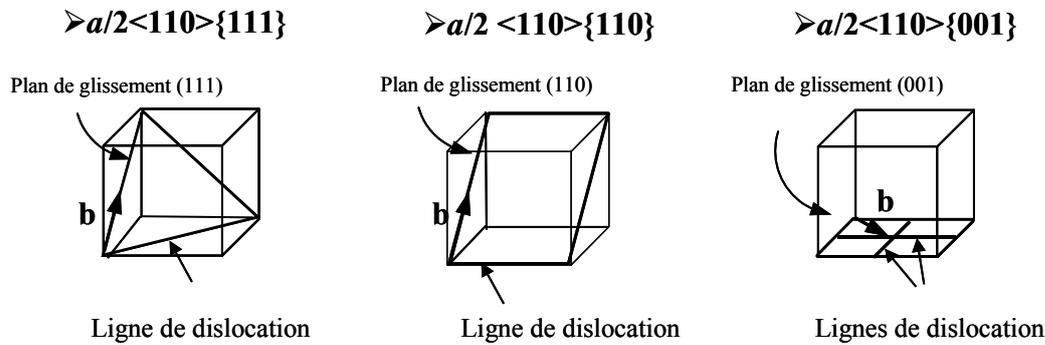


figure 57 : représentation des trois systèmes de glissement de dislocations de la structure fluorine.

Par ailleurs, les demi-plans manquants doivent être inclinés par rapport à l'interface pour pouvoir donner lieu aux épaulements sur les profils Q_x . Finalement, le réseau de dislocations doit être parallèle aux axes a^* et b^* de la zirconite. Le système de glissement correspondant à toutes ces conditions est le système $\langle 110 \rangle \{110\}$. Une fois le système de glissement identifié, nous pouvons calculer la densité de dislocations à l'interface ZrO_2/MgO . En considérant d'une part que l'accommodation des paramètres de maille entre la couche et le substrat est assurée par l'interdiffusion et d'autre part par les dislocations, nous avons évalué la distance interdislocation, D_{bx} , à l'aide de l'équation :

$$D_{bx} = b_x / \bar{\epsilon} \quad (113)$$

avec $\bar{\epsilon} = 20,9\%$ le désaccord paramétrique calculé à l'issue de la relaxation d'origine chimique et $b_x = a \cos(\pi/4) / \sqrt{2}$ la composante suivant x du vecteur de Burgers. On obtient $D_{bx} = 1,2 \text{ nm}$ ce qui correspond à une densité de dislocations de $\rho = 0,87 \text{ nm}^{-1}$. Ce résultat est en bon accord avec les observations de microscopie électronique en transmission en haute

résolution (METHR) de l'interface¹⁷⁵. La figure 58 met en évidence une alternance de forts contrastes à l'interface pouvant être attribués à la présence de dislocations. La résolution insuffisante de l'image ne nous permet pas d'observer les plans inclinés relatifs aux épaulements caractéristiques, mais on peut cependant estimer la distance interdislocation à 1 nm ce qui est en bon accord avec le calcul précédent. Néanmoins, le caractère périodique des dislocations observées ainsi que la forte densité obtenue sont en contradiction avec l'hypothèse de basse densité de dislocations émise par Kaganer³⁵ (paragraphe 2.2) permettant de rendre compte des épaulements sur les profils Q_x . Ce point est discuté dans le prochain paragraphe.

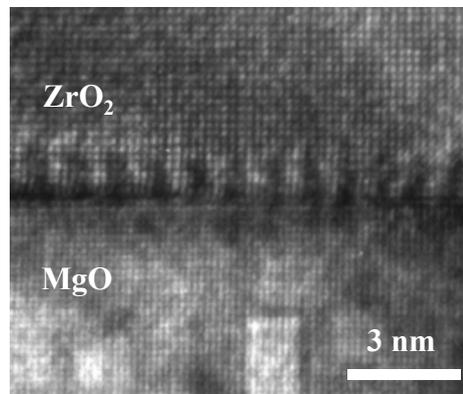


figure 58 : image METHR de l'interface ZrO_2/MgO orientée suivant l'axe de zone $[020]$.

3.3.4. Discussion

Tout d'abord, la présence d'épaulements sur les profils $Q_x(00l)$ atteste de l'existence de dislocations aléatoirement distribuées de faible densité à l'interface ZrO_2/MgO . De plus, l'étude des profils $Q_z(00l)$ effectuée par ailleurs²⁰⁵ nous a permis de corréler leur élargissement à la densité de dislocations sur la base de la théorie élaborée par Kaganer (équation (101)). On obtient alors une densité de dislocations de $\rho = 0,005 \text{ nm}^{-1}$ (soit $D_{bx} = 200 \text{ nm}$) ce qui correspond en effet au cas des faibles densités de dislocations ($\rho t = 0,5$ avec $t = 100 \text{ nm}$) et ainsi à une réduction du désaccord paramétrique de seulement 0,13%. Par ailleurs, les observations de METHR ont mis en évidence l'existence d'un réseau périodique de dislocations¹⁷⁵. En considérant que la formation de dislocations est le seul mécanisme responsable de la relaxation des contraintes, nous avons obtenu une très forte densité de dislocations de $\rho = 0,87 \text{ nm}^{-1}$ (soit $D_{bx} = 1,2 \text{ nm}$ et $\rho t = 87$), ce qui coïncide bien avec les observations de METHR. Cette dernière valeur correspondrait à une distance intersatellite de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$, valeur trop importante pour qu'elle puisse être observée avec notre

diffractomètre puisqu'à partir de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ l'intensité est déjà quasiment nulle (figure 56). Tous ces résultats nous conduisent à conclure à l'existence de deux sous-réseaux de dislocations⁵². Le premier est caractérisé par une faible densité et une distribution aléatoire de ses dislocations. Ce sous-réseau induit l'apparition de déformations hétérogènes qui donnent lieu à deux épaulements symétriques sur les profils $Q_x(00l)$ ainsi qu'à un élargissement des profils $Q_z(00l)$. Quant au second sous-réseau, il se caractérise par une forte densité de dislocations arrangées périodiquement tous les 1,2 nm. Ce sous-réseau donne lieu à une surstructure de franges qui pour des raisons expérimentales ne peuvent pas être observées ici, et, comme l'ont montré les calculs du paragraphe 2.3, ne donne pas lieu à un élargissement des pics. Ce dernier est cependant responsable de l'accommodation des paramètres de maille entre la couche de zircon et son substrat. Il est à noter que de tels sous-réseaux de dislocations (aléatoires et périodiques) ont été rencontrés récemment dans le système GaAs/Si(001)²⁰⁶.

L'état de contrainte de ce système a été évalué à température ambiante. Cependant, les coefficients de dilatation de MgO et ZrO₂ sont suffisamment proches ($12,8$ et $10,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) pour que le désaccord paramétrique reste le même à 1500°C (température de recuit). A cette température, peut alors se former le premier sous-réseau de dislocations périodiques de telle sorte que la couche soit dans un état relaxé à haute température. Ces dislocations espacées de 1,2 nm forment un réseau de coïncidence (5/6) entre ZrO₂ et MgO. Finalement, au refroidissement, les contraintes thermiques induisent une faible déformation de compression dans le plan de la couche (-0,12%) pouvant être relaxée totalement par des dislocations espacées de 200 nm formant ainsi le second sous-réseau de dislocations.

Le système ZrO₂/MgO est complexe et l'existence des deux sous-réseaux de dislocations rend pour l'instant impossible la simulation des profils Q_x à l'aide du modèle « faible densité » du paragraphe 2.2 reposant sur des hypothèses trop restrictives. Néanmoins, une modification de ce modèle permettant de se ramener à un cas plus général assurerait la description d'hétérostructures complexes présentant notamment à la fois des dislocations aléatoirement et périodiquement distribuées.

Contrairement au système ZrO₂/MgO, les systèmes SmNiO₃/SrTiO₃ et SmNiO₃/LaAlO₃ faisant l'objet du chapitre suivant présentent un faible désaccord paramétrique. Comme nous allons le voir, les couches de SmNiO₃ ne sont pas pour autant exemptes de défauts. Ainsi, le chapitre suivant est consacré à l'étude des défauts structuraux et microstructuraux dans des couches de SmNiO₃. Une attention particulière sera portée sur l'établissement d'une corrélation entre les propriétés de ces couches et les défauts qu'elles contiennent.

Les travaux du Chapitre 3 ont donné lieu à la rédaction d'une publication parue en 2007 faisant suite à une discussion avec le Professeur Vladimir Kaganer durant le congrès *Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP 2006)* à Baden-Baden en Allemagne. Je tiens à le remercier ici.

F. Conchon, A. Boulle, R. Guinebrière, "Misfit dislocations in highly mismatched oxide interfaces, an X-ray diffraction study", *Physica Status Solidi (a)* 204, 2535 (2007)

CHAPITRE 4. ETUDE D'UN SYSTEME A FAIBLE DESACCORD DE RESEAU : $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$

Les nickelates de terre-rare RNiO_3 (R^{3+} étant un cation de la famille des terre-rare) appartiennent à la famille des pérovskites distordues de façon orthorhombique. Ils sont largement étudiés notamment depuis la mise en évidence de l'existence d'une transition métal-isolant (MI) en fonction de la température^{207,208,209,210}. Associée à cette transition, une très faible diminution discontinue du volume de la maille est observée lorsque la température augmente²¹¹. L'apparition de cette transition thermiquement activée a été reliée à la fermeture du gap entre la bande de valence 2p de l'oxygène et la bande de conduction 3d du nickel en raison de l'augmentation, avec la température, de la largeur de la bande de conduction du nickel^{210,212,213}. Plusieurs études expérimentales suggèrent que la température de la transition métal-isolant (T_{MI}) dépend de la valeur de l'angle Ni-O-Ni. Celle-ci est souvent inférieure à 180° à cause de la distorsion orthorhombique à laquelle sont soumis les composés RNiO_3 . Cette distorsion s'exprime conventionnellement en fonction de la taille du cation de terre-rare et du facteur de tolérance²⁰⁷ (ou facteur de Goldschmidt) $t = d(\text{R-O})/\sqrt{2} d(\text{Ni-O})$. Si la taille du cation R^{3+} était assez importante pour donner $t = 1$ les valeurs des distances inter-atomiques $d(\text{R-O})$ et $d(\text{Ni-O})$ seraient compatibles avec la structure pérovskite idéale, c'est à dire exempte de distorsion et caractérisée par des angles Ni-O-Ni de 180° . Puisque la taille du cation de terre-rare est trop petite pour satisfaire ce critère, la structure est distordue par l'inclinaison des octaèdres NiO_6 , qui par ce biais, tendent à remplir les espaces vacants. Cette distorsion donne ainsi lieu à une diminution de la valeur de l'angle Ni-O-Ni déterminant alors le degré de recouvrement des bandes 2p de l'oxygène et 3d du nickel²¹⁴. Lorsque la taille du cation de terre-rare augmente, la distorsion orthorhombique diminue et l'angle Ni-O-Ni tend vers 180° induisant une diminution de T_{MI} et donc une stabilisation de l'état métallique par rapport à l'état semi-conducteur. Ce résultat peut être obtenu en changeant le cation R^{3+} ²⁰⁷ ou bien en appliquant une pression extérieure au système^{215,216} ou encore en utilisant les contraintes épitaxiales^{217,218}.

La stabilisation des plus hauts états d'oxydation des métaux de transition dans les réseaux d'oxygènes est un challenge important aujourd'hui dans l'étude des propriétés électroniques des oxydes²¹⁹. Le degré d'oxydation le moins stable du nickel, $3+$, a été stabilisé dans les

composés RNiO_3 en ayant recours à des procédés faisant intervenir de hautes pressions d'oxygène et de hautes températures^{220,221}. Néanmoins, selon les conditions de synthèse, le Ni^{3+} peut se retrouver dans un état instable dans ces composés impliquant alors la création de lacunes d'oxygène et ce dans de larges proportions^{222,223}. Jusqu'à présent, très peu d'études ont été consacrées à l'étude du rôle de la déficience en oxygène sur les propriétés de transport des RNiO_3 , et celles-ci concernent exclusivement les RNiO_3 sous forme polycristalline^{222,223,224}. Dans les composés polycristallins de $\text{SmNiO}_{3-\delta}$ et $\text{NdNiO}_{3-\delta}$, il a été montré que la non-stoechiométrie en oxygène influence fortement les propriétés de transport. D'après Tiwari²²³, la transition métal-isolant « s'aplatit » et T_{MI} augmente avec δ . Cependant, le rôle joué par les lacunes d'oxygène sur la transition reste toujours inexplicé.

Puisque les contraintes sont nécessaires à la stabilisation des phases RNiO_3 , il peut être envisagé que les contraintes issues du désaccord paramétrique influencent également la structure et donc la transition métal-isolant des RNiO_3 déposés en couches. Ce chapitre est dédié à la compréhension de l'origine de la stabilisation de ces phases (et plus particulièrement de la stabilisation de Ni^{3+}) qui à ce jour reste méconnue. Ainsi, nous allons montrer l'influence des contraintes épitaxiales sur la structure de SmNiO_3 (SNO) déposé en couches sur des substrats de SrTiO_3 (STO) et LaAlO_3 (LAO), et établir une corrélation entre les contraintes et les propriétés de transport électronique.

1. GENERALITES SUR LES NICKELATES DE TERRE-RARES

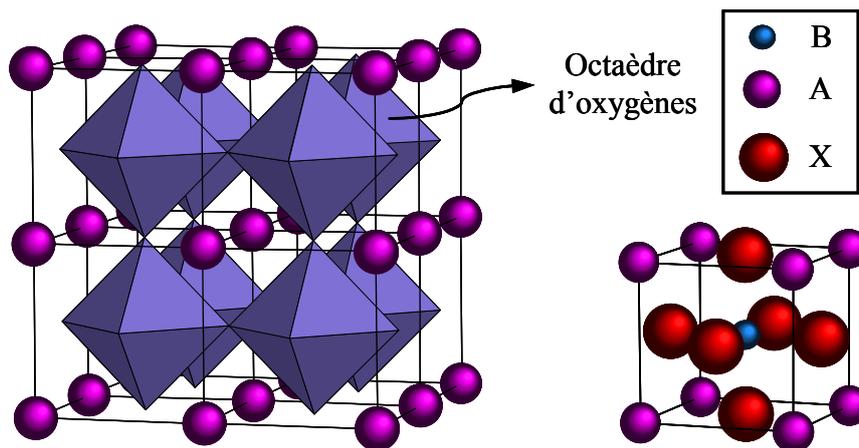
1.1. Aspects structuraux

Les composés $RNiO_3$ sont des pérovskites distordues de façon orthorhombique. Ils dérivent de la structure pérovskite idéale de formule générale ABX_3 (cubique, groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) représentée par $CaTiO_3$ (figure 59). Cette structure idéale se caractérise par un réseau tridimensionnel d'octaèdres BX_6 liés par leurs sommets. Le cation A se situe au centre de la maille et son rayon ionique doit satisfaire la relation :

$$d(A-X) = d(B-X)\sqrt{2} \quad (114)$$

La stabilité de la structure pérovskite requiert que X soit un anion et B un cation se situant préférentiellement en coordinence octaédrique. Le site A doit être occupé par un cation de degré d'oxydation adéquat (pour assurer l'électroneutralité) et de taille telle qu'elle satisfasse la condition de l'équation (114). Dans le cas des composés $RNiO_3$, le cation de terre-rare est trop petit pour satisfaire ce critère. Alors, les octaèdres NiO_6 s'inclinent de manière à combler les espaces vacants dans la structure. Cette inclinaison des octaèdres induit une distorsion orthorhombique de la maille et une réduction des paramètres de maille par rapport à la structure idéale. Le degré de distorsion de la structure étant lié aux distances inter-atomiques $d(Ni-O)$ et $d(R-O)$, celui-ci est discutée en terme de facteur de tolérance²²⁵ t défini comme :

$$t = d(A-X)/d(B-X)\sqrt{2}$$



(115)

figure 59 : deux vues différentes de la structure pérovskite idéale ABX_3 .

Expérimentalement, il a été observé que lorsque t est légèrement inférieur à 1, les octaèdres NiO_6 subissent une rotation autour de l'axe $[111]$ cube²²⁶. Pour de plus faibles valeurs de t , les octaèdres subissent une rotation autour des axes $[110]$ et $[001]$ du cube. Ceci donne lieu à une structure orthorhombique de type GdFeO_3 (groupe d'espace $Pbnm$)²²⁷. Pour $t < 0,7$, des structures autres que pérovskites sont alors stabilisées²²⁸. La rotation des octaèdres implique une diminution de la valeur des angles Ni-O-Ni par rapport à la valeur de 180° de la structure pérovskite idéale. Ceci est illustré sur la figure 60.

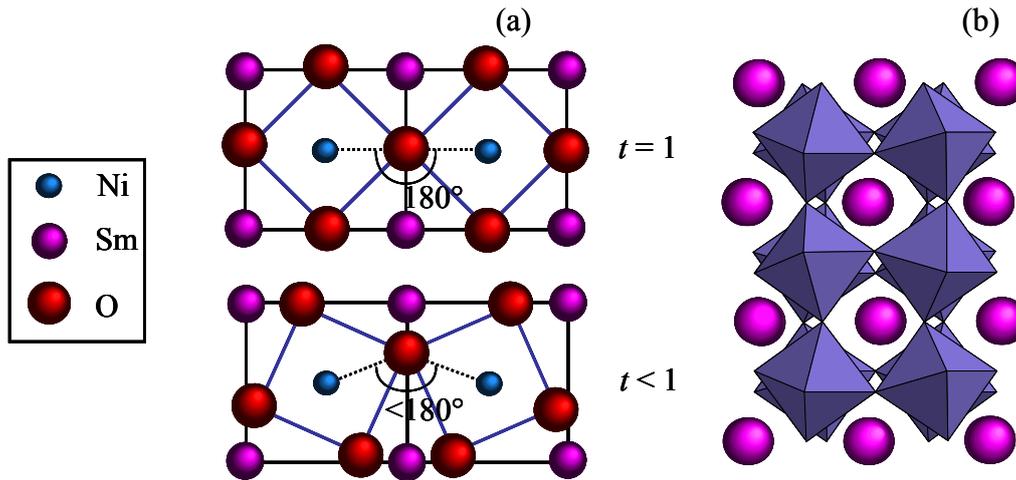


figure 60 : (a) représentation en vue plane des octaèdres lorsque $t = 1$ et $t < 1$, (b) structure orthorhombique de type GdFeO_3 (groupe d'espace $Pbnm$).

L'évolution des paramètres de maille en fonction de t pour toute la série des RNiO_3 montre que la distorsion orthorhombique s'accroît lorsque l'on diminue la taille du cation de terre-rare, et évolue de $t \approx 0,932$ (Lu) à $t \approx 0,975$ (Pr). Dans le cas de LaNiO_3 , l'importante valeur du facteur de tolérance ($t \approx 0,986$) permet la stabilisation d'une structure moins distordue, de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$). La limite entre ces deux phases (orthorhombique et rhomboédrique) a été évaluée par Lacorre²⁰⁷ à $t \approx 0,985$.

Une caractéristique importante des nickelates est que la longueur de la liaison Ni-O reste sensiblement la même tout au long de la série (de LaNiO_3 à EuNiO_3). Les octaèdres NiO_6 constituant le réseau peuvent donc être considérés comme rigides, la distorsion de la structure provenant de leur rotation coopérative.

1.2. Propriétés de transport électronique et transition structurale

Parmi tous les nickelates, seul LaNiO_3 est métallique quelle que soit la température considérée. Tous les autres présentent une transition métal-isolant abrupte dont la température varie en fonction de la nature du cation de terre-rare et est donc corrélée au degré de

distorsion de la structure. Ainsi, plus le rayon ionique du cation (ou t) est faible, plus T_{MI} augmente. L'origine de cette transition métal-isolant n'est pas la même suivant le cation de terre-rare considéré. Ainsi on distingue deux groupes, les nickelates à base de terre-rares de faible rayon ionique ($R = Ho$ à Lu) et les nickelates à base de terre-rares de rayon ionique élevé ($R = Pr$ à Dy). Pour le premier groupe, pour lequel le facteur de tolérance est le plus éloigné de 1, il a été observé une dismutation de charge du nickel^{214,229,230,231} dans la phase isolante ($T < T_{MI}$) telle que : $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{3+\delta} + Ni^{3-\delta}$ impliquant l'existence d'une distorsion monoclinique (associée au groupe d'espace $P2_1/n$). Dans ce cas, la transition électronique est liée à la transition de phase monoclinique→orthorhombique. Ce phénomène a été également observé pour $NdNiO_3$ ²³². Pour le second groupe, aucune transition structurale n'a été observée à ce jour (excepté pour $NdNiO_3$). Néanmoins, la variation de température s'accompagne d'une brusque augmentation du volume de la maille (environ 0,2%) à la transition métal-isolant comme le montre la figure 61. La variation de volume est le résultat d'une augmentation des longueurs de liaisons Ni-O, simultanément avec une diminution de la valeur des angles Ni-O-Ni. Le déplacement collectif des atomes d'oxygène à l'origine de ces changements structuraux a pour effet d'accentuer les rotations des octaèdres et ainsi la distorsion orthorhombique mais n'engendre pas de transition de phase. Pour ce groupe de nickelates, lorsque $T < T_{MI}$, la structure reste parfaitement décrite par le groupe d'espace $Pbnm$.

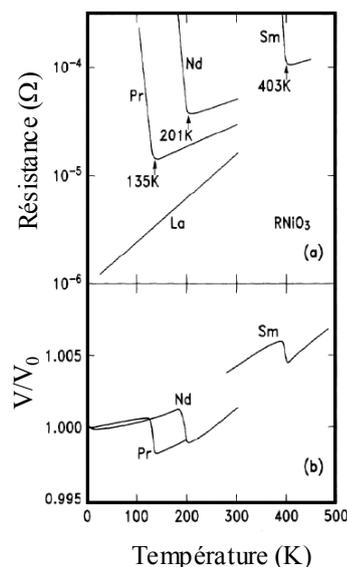


figure 61 : (a) résistance électrique de $LaNiO_3$, $PrNiO_3$, $NdNiO_3$, et $SmNiO_3$ et (b) évolution du volume relatif de la maille en fonction de la température²¹¹.

Dans ce cas, la transition métal-isolant, s'expliquerait par un transfert de charge de l'anion O^{2-} vers le cation Ni^{3+} de type : $3d^7 2p^6 \rightarrow 3d^{7+1} 2p^{6-1}$. Dans ce formalisme développé par Torrance²⁰⁹, le gap entre la bande de valence 2p de l'oxygène et la bande de conduction 3d du nickel est réduit lorsque la largeur de la bande 3d du nickel, W , augmente. Le gap devient éventuellement nul lorsque les bandes 2p de l'oxygène et 3d du nickel se recouvrent donnant lieu à l'établissement du comportement métallique. Le fait que la largeur de la bande de conduction puisse augmenter avec la température ou la taille du cation R^{3+} est clairement lié au degré de distorsion de la structure, c'est à dire à la valeur de l'angle Ni-O-Ni²³³ :

$$W \sim \cos w/d (Ni-O)^{3,5} \quad \text{avec } w = 2\pi - \langle Ni-O-Ni \rangle \quad (116)$$

Plusieurs études réalisées sur les composés $RNiO_3$ sous forme polycristalline ont montré l'existence d'une relation entre la température de la transition et l'angle Ni-O-Ni^{215,216}. Nous allons vérifier au cours de ce chapitre que cette relation existe aussi lorsque ces composés sont déposés sous forme de couches épitaxiées, et montrer que les contraintes épitaxiales influencent fortement cette transition au même titre que la température ou la nature du cation de terre-rare.

2. LE SYSTEME $SmNiO_3/SrTiO_3$

2.1. Problématique

Les nickelates de terre-rare sont des matériaux particulièrement attrayant pour l'étude des propriétés liées au transport électronique et en particulier au couplage entre les propriétés électroniques et magnétiques. La plupart des nickelates présentent en effet à la fois une transition métal-isolant et une transition paramagnétique-antiferromagnétique²¹¹. Les températures de ces deux transitions peuvent être plus ou moins proches selon la nature de la terre-rare. Par exemple, dans le cas de $SmNiO_3$, un ordre antiferromagnétique s'établit à $T_N = -50^\circ C$, la transition électrique ayant lieu à plus haute température $T_{MI} = 130^\circ C$. La transition électrique est dans ce cas complètement découplée de la transition magnétique, les deux transitions peuvent ainsi être étudiées indépendamment ce qui peut être un atout pour la compréhension des mécanismes physiques mis en jeu dans ces transitions.

Malgré une formulation en apparence simple, la phase $SmNiO_3$ est particulièrement difficile à obtenir sous la forme de matériau massif car la stabilisation de l'état d'oxydation 3+ du nickel requiert l'utilisation de très hautes pressions. Il est en revanche possible d'obtenir la phase $SmNiO_3$ sous forme de couches épitaxiées stabilisées par un substrat judicieusement choisi.

2.2. Synthèse MOCVD

Les couches de SmNiO_3 ont été déposées au LMGP (Grenoble) par MOCVD²³⁴ (metal-organic chemical vapor deposition) dans le cadre de la thèse de Cécile Girardot (en collaboration avec Schneider Electric). Ces dépôts ont été réalisés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 (cubique, groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) et de LaAlO_3 (rhomboédrique, groupe d'espace $\text{R}\bar{3}\text{m}$) appartenant eux aussi à la famille des pérovskites. Des études antérieures ont montré que les phases RNiO_3 ne sont stabilisées que sur des substrats de structure proche de celle des nickelates, et de paramètres de maille voisins²¹⁷. Nous avons donc choisi plus particulièrement ces deux substrats car ils présentent des paramètres de maille cubique ($a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$) ou pseudo-cubique ($a_{\text{LAO}} = 3,789 \text{ \AA}$) très voisins du paramètre de maille pseudo-cubique^{vii} de SmNiO_3 libre de contrainte ($a_{\text{SNO}} = 3,795 \text{ \AA}$). De plus, lorsque SNO est déposé sur STO, la couche est soumise à des contraintes de tension dans le plan de l'interface, le désaccord paramétrique valant $\bar{\epsilon}_0 = 2,89\%$, tandis que sur LAO la couche de SNO est soumise à des contraintes de compression dans le plan de l'interface avec $\bar{\epsilon}_0 = -0,13\%$. Nous allons voir par la suite que le signe de la contrainte joue un rôle primordial dans la stabilisation structurale de la phase SmNiO_3 . Notons que compte tenu de la médiocre qualité cristalline des substrats de LAO (domaines mosaïques donnant lieu à un dédoublement des nœuds), l'évaluation des contraintes a été rendue difficile dans ce cas. L'étude structurale et microstructurale qui suit a donc principalement été menée sur les couches déposées sur STO. Néanmoins, nous discuterons de l'influence du signe de la contrainte sur les propriétés de transport à la fin de ce chapitre puisqu'il semblerait que la qualité cristalline des substrats de LAO n'affecte en rien la transition métal-isolant.

Le dépôt des couches de SNO a été réalisé à partir d'une solution de précurseurs organométalliques de $\text{Sm}(\text{tmhd})_3$ et $\text{Ni}(\text{tmhd})_2$ (tmhd = 2,2,6,6-tétraméthylheptanedionato) dissous dans du 1,2diméthoxyéthane. Des gouttes de précurseurs de nickel et de samarium de quelques microlitres sont injectées dans le réacteur à l'aide d'une méthode brevetée²³⁵ par le LMGP. Le solvant s'évapore dès l'introduction des précurseurs dans le réacteur. Les gouttes de précurseurs se déposent par gravité sur un ruban poreux se déplaçant de l'injecteur vers la zone d'évaporation. Les précurseurs s'évaporent à 230°C sous une pression de 10^{-2} bar. Les

^{vii} Les paramètres de maille pseudo-cubiques de SNO ont été calculés à partir des paramètres de maille orthorhombiques a_x^o et a_z^o , la maille pseudo-cubique se déduisant de la maille orthorhombique par une rotation de 45° autour de $[001]$ et une division par deux du paramètre de maille suivant z . Finalement $a_{z,\text{SNO}} = a_z^o/2 \approx a_{x,\text{SNO}} = a_x^o/\sqrt{2} \approx 3,795 \text{ \AA}$.

précurseurs gazeux sont ensuite transportés par un flux d'argon et d'oxygène vers le substrat chauffé à 680°C où ils s'adsorbent, diffusent, et se décomposent. Finalement, les couches subissent un recuit *in situ* à 680°C pendant 30 minutes à pression atmosphérique sous oxygène. Des couches d'épaisseur variant entre 5 nm et 500 nm ont été déposées afin d'étudier l'influence de la relaxation des contraintes sur la stabilisation de la phase SmNiO₃.

2.3. Relations d'épitaxie

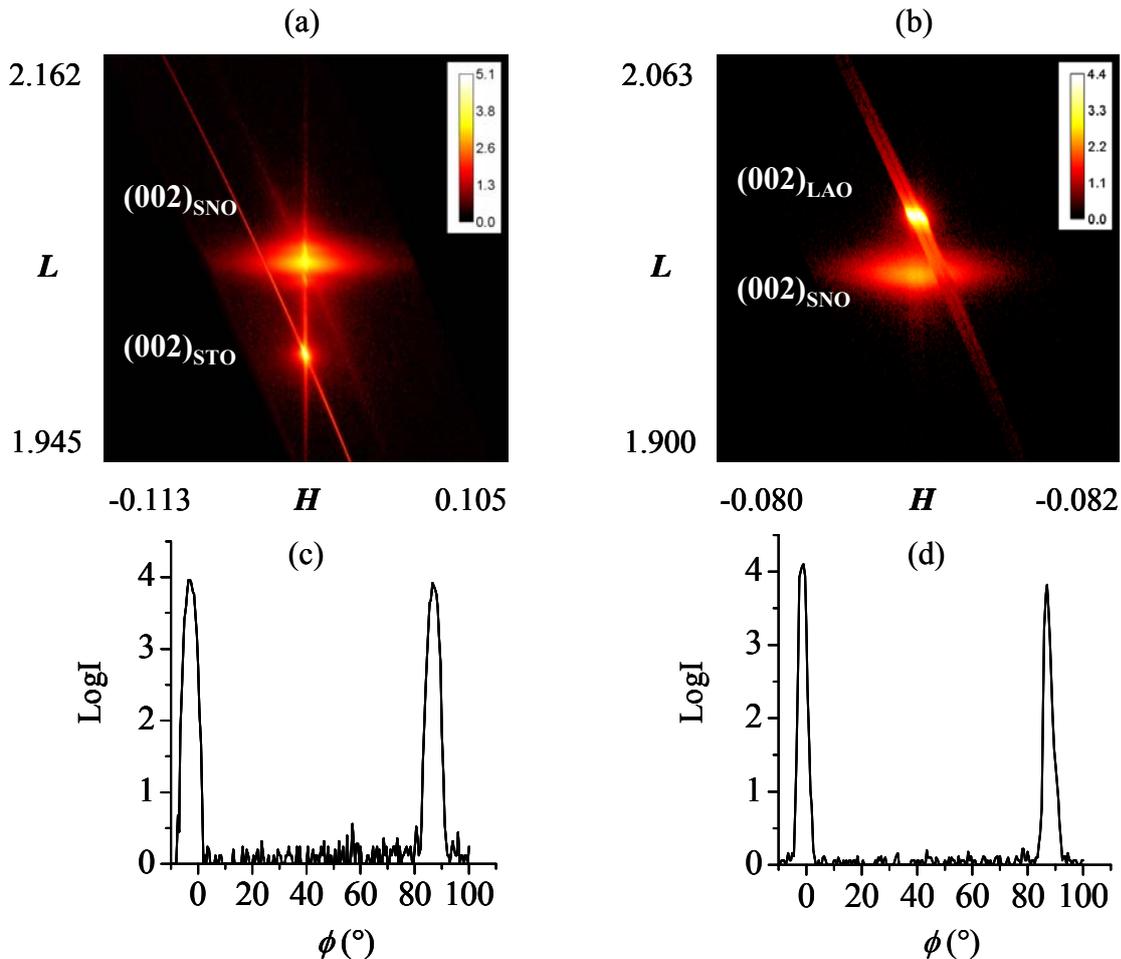


figure 62 : cartographies des nœuds (002) pour SNO/STO (a) et SNO/LAO (b), balayages en ϕ du nœud (-103) de la couche de SNO pour SNO/STO (c) et SNO/LAO (d). Les deux couches ont une épaisseur de 100 nm.

L'orientation hors du plan des couches a été déduite de cartographies de l'espace réciproque enregistrées à proximité des nœuds (002) des substrats de STO et LAO. Elles sont représentées figure 62 en fonction des indices de Miller H et L du substrat pour des couches de SNO de 100 nm d'épaisseur. La traînée parallèle à la direction $[00L]$ sur la figure 62a est due à l'épaisseur finie de la couche et à la surface du substrat. Cette traînée correspond aux tiges de troncature (crystal truncation rod, CTR) dues à la présence de surfaces²³⁶. Celle-ci est

beaucoup moins visible sur la figure 62b, ce qui est dû à la mauvaise qualité du substrat de LAO responsable d'un étalement de l'intensité le long de H . L'alignement suivant la direction $[00L]$ des nœuds (002) du substrat et de la couche sur la figure 62a et la figure 62b montre que les plans (00 l) de la couche de SNO sont parallèles aux plans (00 l) du substrat de STO dans le premier cas, et aux plans (00 l) du substrat de LAO dans le second cas. L'orientation dans le plan a été obtenue par des balayages en ϕ des nœuds (-103), ils sont représentés sur la figure 62c (SNO/STO) et sur la figure 62d (SNO/LAO). Ils permettent de conclure que la direction $[100]$ de la couche de SNO est parallèle à la direction $[100]$ du substrat de STO (figure 62c) et parallèle à la direction $[100]$ du substrat de LAO (figure 62d).

2.4. Qualité cristalline des couches de SmNiO_3

2.4.1. Pureté des couches

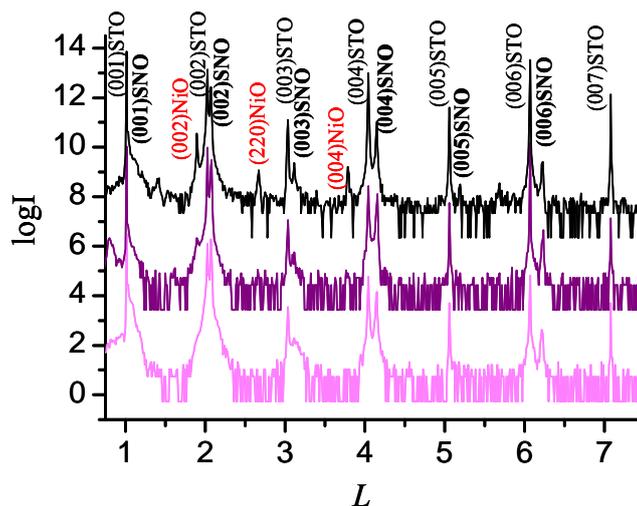
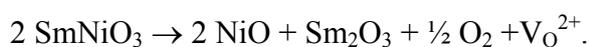


figure 63 : profils d'intensité diffractée suivant $[00L]$ des nœuds (00 l) des couches de SNO d'épaisseur 100 nm, 300 nm et 500 nm (de bas en haut) déposées sur STO. Les courbes sont décalées verticalement.

La qualité cristalline des couches de SNO a tout d'abord été évaluée en terme de quantité de phases secondaires présentes au sein des couches. En effet, la phase SmNiO_3 ne pouvant être stabilisée que sous contraintes, tout mécanisme permettant de relaxer les contraintes épitaxiales peut alors entraîner la dissociation de la phase en oxydes simples :



L'enregistrement de profils longitudinaux des nœuds (00 l) réalisé sur la ligne BM02 de l'ESRF (figure 63) nous a permis d'identifier des pics de faible intensité. Ceux-ci peuvent être attribués à la phase NiO pour les couches d'épaisseur 300 et 500 nm. La présence de pics

(00 l) de NiO semble montrer que cet oxyde est partiellement texturé au sein des couches. Nous avons alors calculé l'aire des pics (002) de NiO et SNO afin de calculer la fraction volumique de phase NiO au sein des couches. Le volume de chaque phase est obtenu à partir de :

$$V = \frac{I_i V_m}{P L I_0 |F|^2 m_{hkl}} \quad (117)$$

I_i est l'intensité intégrée, I_0 l'intensité incidente, V_m le volume de la maille, P le facteur de polarisation, L le facteur de Lorentz, F le facteur de structure et m_{hkl} le facteur de multiplicité de la réflexion considérée. Ici comme la couche est épitaxiée, une seule orientation est observée pour chaque (hkl) ce qui entraîne $m_{hkl} = 1$. Finalement, la fraction volumique de NiO, $v_{NiO} = V_{NiO}/(V_{NiO}+V_{SNO})$, pour la plus grande épaisseur déposée est de 1,2%. Pour la couche d'épaisseur 300 nm, le pic de la réflexion (002) de NiO est de trop faible intensité pour être correctement simulé. Comme il était attendu, on constate que la relaxation des contraintes induit une dissociation de la phase SNO en oxydes simples mais celle-ci reste de faible ampleur. Pour les couches déposées sur les substrats de LAO, aucune phase secondaire n'a été détectée, ce qui est en bon accord avec les résultats issus de la littérature.

2.4.2. Epaisseur des couches et gradient de déformations

L'épaisseur des couches a été mesurée à l'aide de deux techniques, selon la gamme d'épaisseur considérée. Pour les couches dont l'épaisseur est inférieure à ~ 50 nm, l'épaisseur a été obtenue par la simulation des profils de réflectivité, alors que pour les couches dont l'épaisseur est supérieure à ~ 50 nm, l'épaisseur a été extraite de la simulation des profils longitudinaux des nœuds (002).

Pour les échantillons de plus faible épaisseur, des cartographies en réflectivité des rayons X ont été réalisées sur notre diffractomètre de laboratoire, deux d'entre elles sont représentées figure 64a et c. Sur ces cartographies, la traînée verticale d'intensité correspond à la traînée spéculaire ($\omega = \theta$). La traînée inclinée vers les faibles valeurs de Q_x correspond à la fonction de transfert du détecteur tandis que celle inclinée vers les fortes valeurs de Q_x correspond à la diffusion de Yoneda²⁷ (son équivalent symétrique vers les faibles valeurs de Q_x est masqué par le pic intense dû au détecteur). Les profils de réflectivité spéculaire ont été tracés en fonction de ω sur la figure 64b et d (en gris). Ces profils présentent un grand nombre de franges d'épaisseur dont la période est inversement proportionnelle à l'épaisseur des couches. Le contraste de franges ainsi que la dépendance en Q du signal de réflectivité sont fonction

des densités électroniques et de σ_s et σ_i , qui sont respectivement les rugosités de surface et d'interface.

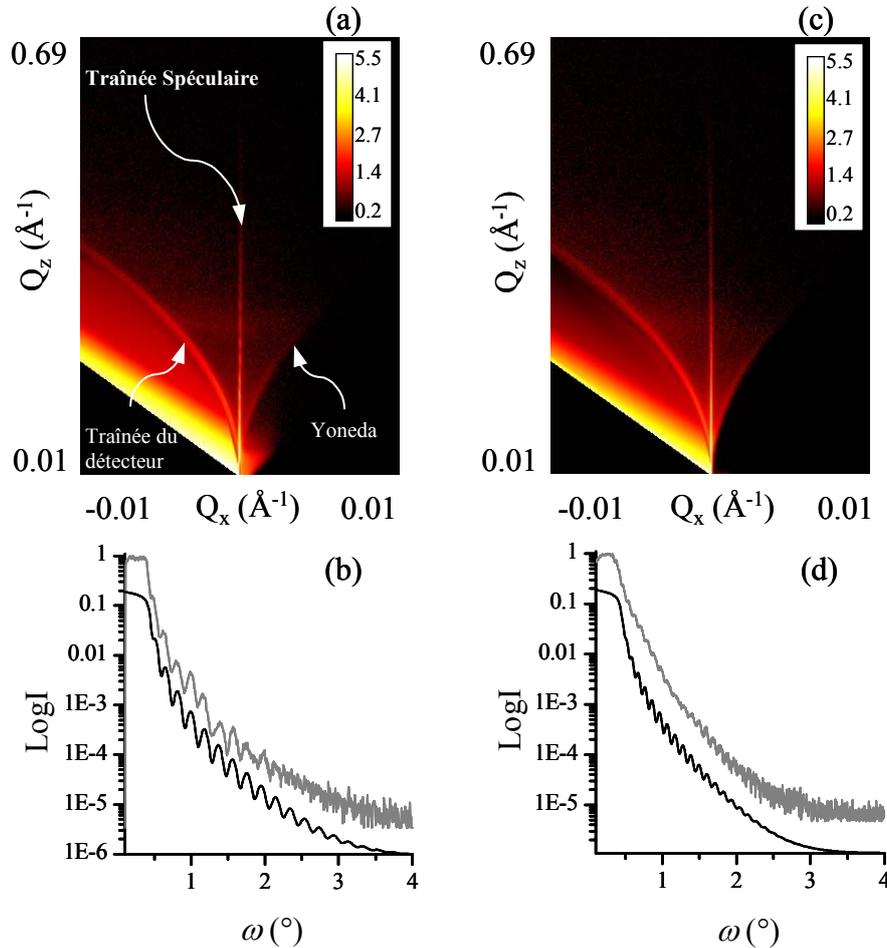


figure 64 : cartographies et profils de réflectivité des rayons X pour les couches de SNO d'épaisseur 22 nm (a et b) et 38 nm (c et d) déposées sur STO. Les profils de réflectivité spéculaire expérimentaux (gris) et calculés (noir) sont décalés verticalement.

Les profils de réflectivité ont été simulés à partir du formalisme matriciel développé à la fin du chapitre 2 (équation (67)) et les rugosités ont été prises en compte à l'aide de l'approximation de Névo et Croce (équation (68)). Les profils calculés sont montrés figure 64b et d (en noir), ils sont artificiellement décalés verticalement pour plus de visibilité. De la simulation nous obtenons les paramètres suivants : pour la première couche, $t = 22$ nm, $\sigma_s = 0,3$ nm et $\sigma_i = 0,5$ nm et pour la seconde couche : $t = 38$ nm, $\sigma_s = 0,4$ nm et $\sigma_i = 0,8$ nm. Ces couches présentent donc de très faibles rugosités.

Pour les couches plus épaisses, l'épaisseur a été extraite de la simulation des profils longitudinaux des nœuds (002). Ceux-ci ont été enregistrés à l'ESRF sur la ligne de lumière

BM02 afin d'optimiser le contraste de franges et sont représentés sur la figure 65 en fonction de $\Delta 2\theta$. Sur ces profils, des franges d'épaisseur apparaissent pour deux échantillons.

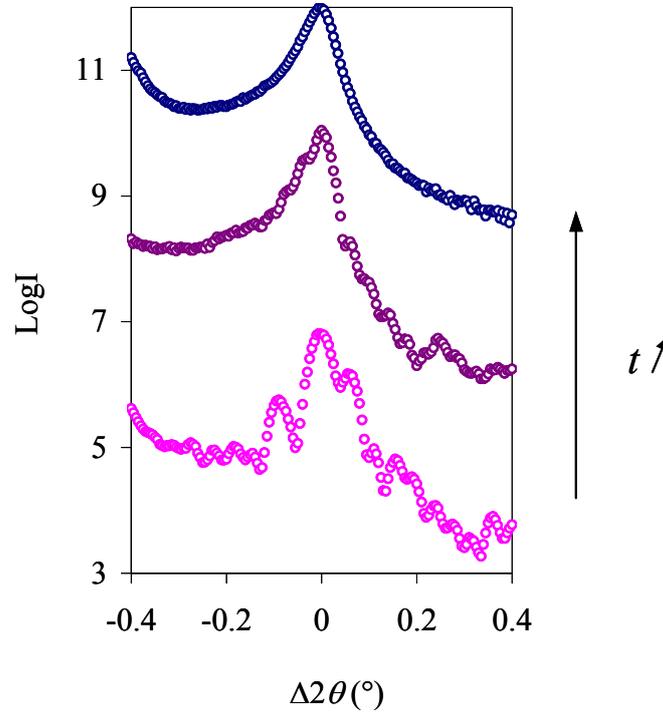


figure 65 : profils longitudinaux des nœuds (002) des couches SNO déposées sur STO d'épaisseur 85 nm, 150 nm, et 500 nm (de bas en haut). Les courbes sont décalées verticalement.

Dans le cas de la diffraction des rayons X, le contraste de franges n'est pas seulement sensible aux rugosités de surface et d'interface mais aussi à la densité de défauts donnant lieu aux déformations hétérogènes. Nous remarquons sur la figure 65 que les profils présentent d'une part une distribution fortement asymétrique de l'intensité diffractée et d'autre part un réseau de franges aperiodiques. Ces deux éléments sont caractéristiques de l'existence d'un gradient de déformations au sein des couches. L'apériodicité des franges ne nous permet pas d'utiliser la formule $\Delta Q_z = 2\pi/t$ pour extraire l'épaisseur des couches, la simulation de ces profils requiert donc l'utilisation d'un modèle incluant un gradient de déformations. Dans ce but, nous avons utilisé le modèle décrit au cours du premier chapitre. Celui-ci repose sur une décomposition du profil vertical de déplacements, $u_z(z)$, en fonctions B-Spline :

$$u_z(z) = \sum_i^N w_i B_{i,m}(z) \quad (118)$$

avec w_i le poids de la $i^{\text{ème}}$ B-spline de degré m , $B_{i,m}(z)$. En prenant $m = 3$, alors u_z est une fonction cubic B-spline. Celle-ci est définie par l'équation (41) (chapitre 1). Nous avons

choisi les fonctions cubic B-spline car elles sont caractérisées par une contrainte de courbure minimum²³⁷. Ainsi, lors de la simulation de profils expérimentaux, sont évitées toutes les solutions aberrantes présentant de fortes oscillations ou des variations abruptes des déplacements u_z . Finalement, l'intensité diffractée suivant q_z , pour une couche d'épaisseur t , au voisinage d'une réflexion symétrique s'exprime :

$$I(q_z, t) = \left| \int_0^t dz \cdot \Omega(z, t) \exp \left[-i h_z \sum_i^N w_i B_{i,3}(z) \right] \exp(-i q_z z) \right|^2 \quad (119)$$

Pour ce qui concerne l'interaction des ondes diffractées par le substrat et la couche, deux cas sont possibles²³⁸. Dans le premier cas, la couche et le substrat diffractent de façon cohérente. La diffraction par la couche peut être traitée dans l'approximation cinématique (ce qui est justifié pour des angles d'incidence non-rasants²⁷), en revanche la diffraction par le substrat doit être considérée dans l'approche dynamique. Si la couche et le substrat diffractent de façon cohérente alors l'amplitude diffractée s'écrit²⁷ :

$$E = E_s^{dyn} \exp(iq' t) + iE_c$$

avec E_s^{dyn} et E_c les amplitudes diffractées par le substrat (de façon dynamique) et la couche. q' est le vecteur de diffusion réduit incluant les corrections de réfraction et d'absorption. Il s'écrit :

$$q' = |\mathbf{Q} - \mathbf{h}| + \frac{K \chi_0}{2 \gamma_h} \left(1 - \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \right) \quad (120)$$

χ_0 est la polarisabilité, sa partie réelle correspond à la réfraction et sa partie imaginaire à l'absorption. γ_0 et γ_h sont les cosinus directeurs des ondes incidente et diffractée ($K = 2\pi/\lambda$) par rapport à la normale à la surface, $\gamma_0 = \sin(\theta - \phi)$ et $\gamma_h = -\sin(\theta + \phi)$. Puisque nous nous intéressons au profil des déformations dans la direction de la normale à la surface, alors nous ne considérerons que des réflexions symétriques ($\phi = 0$). Ainsi, le second terme de l'équation (120) est réduit à $K\chi_0/\sin\theta$. Dans le second cas, la couche et le substrat diffractent de façon incohérente de sorte que l'intensité totale est la somme des intensités diffractées par la couche et substrat : $I = I_s + I_c$.

Par ailleurs, la plupart des couches présentent une rugosité de surface à l'échelle atomique, ceci correspond en fait à des fluctuations locales d'épaisseur. L'amplitude diffractée par la couche doit alors être moyennée suivant :

$$\langle E(q_z) \rangle = \int dt \cdot p(t) E(q_z) \quad (121)$$

avec $p(t)$ la distribution en épaisseur de la couche. En changeant l'ordre d'intégration dans l'expression de l'amplitude diffractée on obtient :

$$\langle E(q_z) \rangle = \int_0^{\infty} dt \cdot \langle \Omega(z, t) \rangle \exp[-ih_z u_z(z)] \exp(-iq_z z) \quad (122)$$

avec :

$$\langle \Omega(z, t) \rangle = \int_0^{\infty} dt \cdot p(t) \Omega(z, t) \quad (123)$$

le facteur de forme moyen. Remarquons qu'en écrivant les équations (122) et (123) nous avons supposé que $u_z(z)$ était indépendant de t , autrement dit nous ne tenons pas compte des corrélations entre les déformations et l'épaisseur, hypothèse qui peut être justifiée dans le cas des très faibles fluctuations d'épaisseur. L'avantage de cette approximation réside dans le fait que l'équation (123) peut alors être évaluée analytiquement pour différentes fonctions $p(t)$. Pour une distribution normale :

$$p_N(t) = \frac{1}{\sqrt{2\sigma}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

on obtient

$$\langle \Omega(z, t) \rangle_N = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{z-\mu}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (124)$$

et pour une distribution lognormale :

$$p_{LN}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{LN} t} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln t - \mu_{LN}}{\sigma_{LN}}\right)^2\right]$$

on obtient

$$\langle \Omega(z, t) \rangle_{LN} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\ln z - \mu_{LN}}{\sqrt{2}\sigma_{LN}}\right) \quad (125)$$

Nous avons considéré dans les calculs une distribution normale de l'épaisseur t .

Trois cas ont été envisagés. Dans le premier cas, la couche et le substrat diffractent de façon cohérente et les fluctuations d'épaisseur sont négligées. Dans le deuxième cas, on prend en

compte ces fluctuations d'épaisseur. Et finalement, le troisième cas correspond à une diffraction incohérente du substrat et de la couche avec des fluctuations d'épaisseur de celle-ci. Les simulations correspondantes sont représentées figure 66, les courbes calculées à partir de ces trois modèles sont notées respectivement (1), (2), et (3).

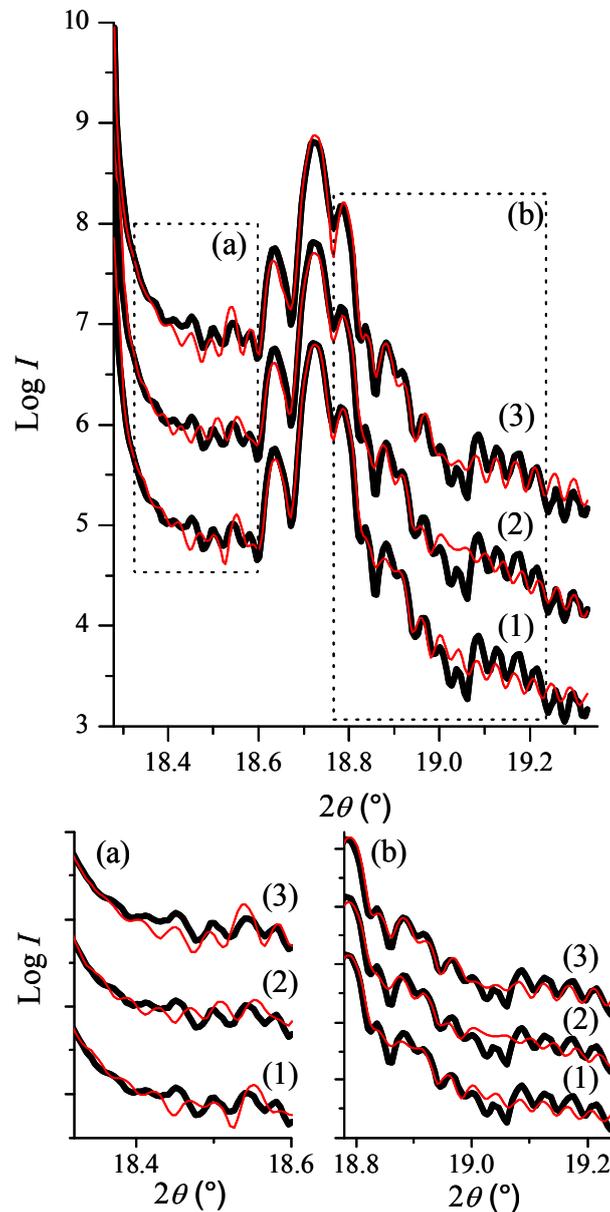


figure 66 : profils longitudinaux des nœuds (002) des couches de SNO. Les courbes (1), (2) et (3) correspondent aux simulations réalisées en utilisant les 3 modèles. Les courbes sont décalées verticalement. Les inserts (a) et (b) correspondent à des vues élargies des pieds de raie respectivement à gauche et droite du maximum d'intensité.

La prise en compte de la résolution instrumentale est assurée par une convolution de la courbe calculée par une fonction gaussienne dont la largeur a été fixée à la largeur du pic du substrat. La partie centrale du profil expérimental est parfaitement décrite par les trois modèles, les différences se retrouvent essentiellement dans les pieds de raie. Des vues élargies à gauche et à droite du maximum d'intensité diffractée sont représentées en insert ((a) et (b)). Le premier modèle ne permet pas de reproduire la structure des franges, notamment à gauche du maximum où elles sont en opposition de phase. La prise en compte des fluctuations d'épaisseur améliore légèrement la simulation en réduisant le déphasage entre la courbe calculée et la courbe expérimentale, mais ce modèle reste cependant insuffisant. La meilleure simulation est obtenue avec le troisième modèle. La structure des franges est en effet bien reproduite sur toute la plage angulaire. Nous obtenons alors pour l'échantillon de la figure 66 une épaisseur de 84 nm avec une fluctuation d'épaisseur de 1 nm. Dans ce cas, la perte de cohérence entre la couche et le substrat s'explique aisément à l'aide de l'évaluation du taux de relaxation (cf. paragraphe suivant). En effet, cette couche présente un taux de relaxation mécanique de 7% de sorte que les champs de déformations générés à l'interface dus à la présence de dislocations interrompent le champ d'ondes dans le système couche/substrat²³⁹. Les profils de déformations associés à ces simulations sont présentés figure 67.

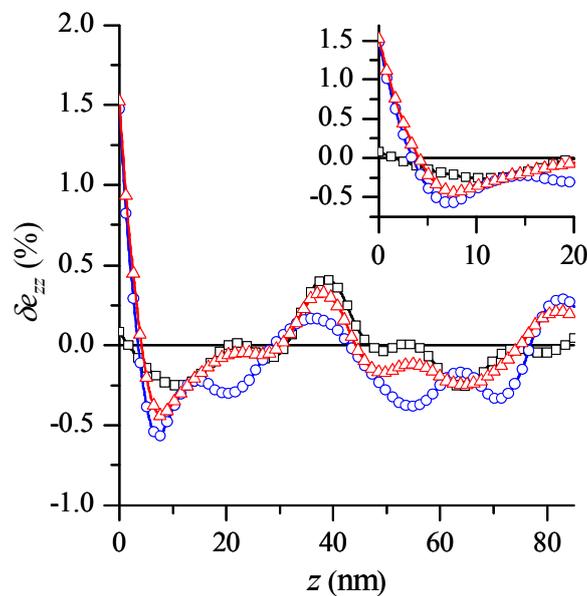


figure 67 : gradient de déformations suivant z obtenus à l'aide des simulations réalisées à partir des modèles (1) (carrés noirs), (2) (cercles bleus) et (3) (triangles rouges) pour la couche de SNO d'épaisseur 84 nm. En insert est représentée une vue élargie de la zone proche de l'interface en 0 et 20 nm.

Ces gradients de déformations présentent des différences marquées plus particulièrement proche de l'interface ($z = 0$) où les modèles (2) et (3) prédisent une décroissance abrupte de la déformation de 1,5% à 0 dans les 5 premiers nanomètres de la couche. Ce comportement n'est pas prédit par le modèle (1) qui est le seul à ne pas tenir compte des fluctuations d'épaisseur de la couche. Ces fluctuations d'épaisseur apparaissent comme un paramètre essentiel à prendre en compte pour retrouver le gradient de déformations. Néanmoins, les trois modèles ont en commun qu'ils prédisent des oscillations de δe_{zz} entre -0,5% et 0,5% dans la plage $z = 5$ à $z = 84$ nm avec une forme similaire du profil de déformations.

Par ailleurs, la forte déformation de tension proche de l'interface ($\delta e_{zz} \approx 1,5\%$) semble paradoxale compte tenu de l'état de contrainte biaxial de la couche de SmNiO_3 sur le substrat de SrTiO_3 . En effet, le désaccord paramétrique induisant des déformations de tension dans le plan de l'interface au sein de la couche, celle-ci devrait être soumise à des déformations de compression dans la direction normale à l'interface. Une étude détaillée de l'évaluation des taux de relaxation chimique et mécanique dans la partie suivante va nous permettre d'éclaircir ce point.

Pour la seconde couche présentant des franges d'épaisseur (figure 65), l'épaisseur extraite de la simulation est de 150 nm. Finalement, l'épaisseur de la couche la plus épaisse (ne présentant pas de frange) a été estimée à ~ 500 nm à partir des paramètres de dépôt.

2.5. Comparaisons $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ et $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$

Nous avons évoqué précédemment la médiocre qualité cristalline des substrats de LAO induisant le dédoublement des pics du substrat sur les cartographies de l'espace réciproque. Ceci est dû à l'existence de domaines désorientés les uns par rapport aux autres. Cette microstructure particulière a probablement une incidence sur la qualité cristalline des couches de SNO déposées sur ces substrats comme des études l'ont révélé pour des couches de STO déposées sur LAO^{240,241}. La différence de qualité cristalline entre SNO/STO et SNO/LAO peut être analysée qualitativement à l'aide de l'observation de profils longitudinaux en fonction de l'épaisseur déposée. Ces profils ont été enregistrés sur la ligne BM02 de l'ESRF et sont représentés sur la figure 68 en fonction de $\Delta 2\theta$ pour les couches de SNO déposées sur LAO. On constate sur ces profils que le pic de la couche présente beaucoup moins de franges d'épaisseur lorsque les couches sont déposées sur LAO que lorsqu'elles sont déposées sur STO (figure 65). Cette observation atteste d'une moins bonne qualité cristalline des couches

de SNO lorsqu'elles sont déposées sur LAO, et ce malgré un plus faible désaccord paramétrique ($\bar{\epsilon}_0 = -0,13\%$) par rapport à SNO/STO ($\bar{\epsilon}_0 = 2,89\%$). Ces couches présentent donc une plus forte concentration de défauts. La qualité cristalline des couches déposées sur STO est également attestée par la présence de pics cohérents sur les profils transversaux (002). Sur la figure 69 sont représentés ces profils transversaux en fonction de $\Delta\theta$, à la fois pour les couches déposées sur STO et sur LAO. Ils ont également été enregistrés sur la ligne BM02 de l'ESRF.

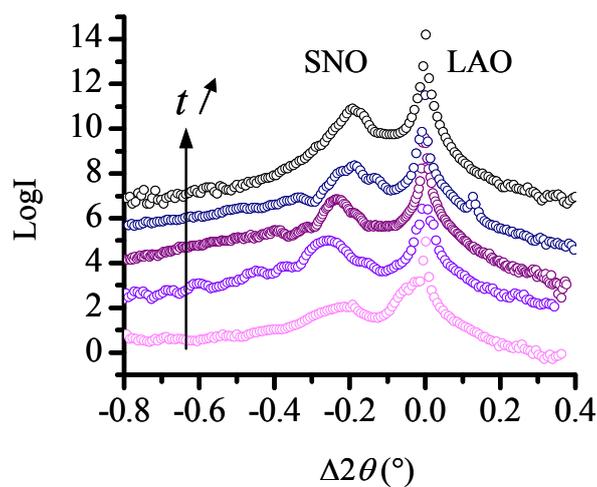


figure 68 : profils longitudinaux des nœuds (002) en fonction de l'épaisseur déposée pour SNO/LAO. L'épaisseur déposée varie de 20 nm à 300 nm de bas en haut. Les courbes sont décalées verticalement.

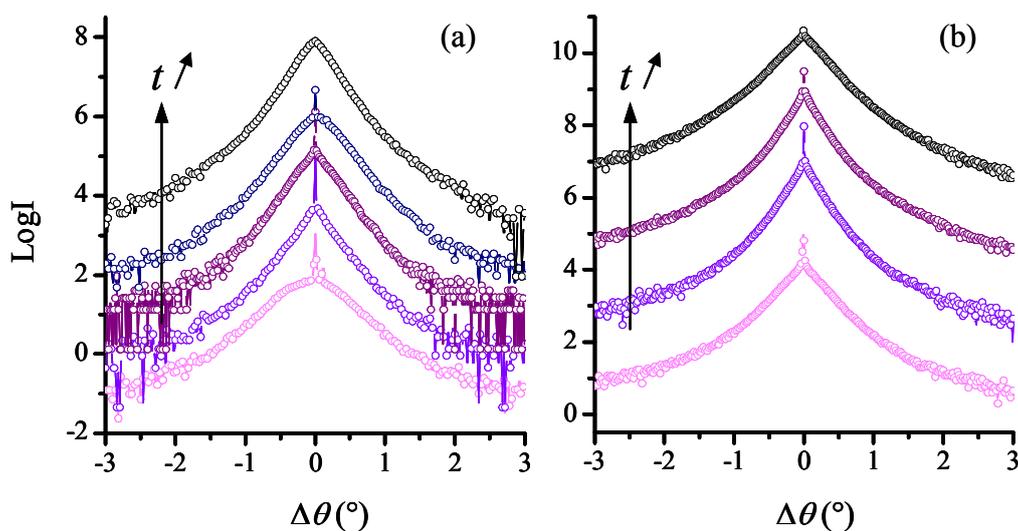


figure 69 : profils transversaux des nœuds (002) pour (a) des couches de SNO déposées sur LAO d'épaisseur 27 nm, 40 nm, 112 nm, 271 nm et 230 nm (de bas en haut), et (b) des couches de SNO déposées sur STO d'épaisseur 38 nm, 84 nm, 150 nm et 500 nm (de bas en haut). Les courbes sont décalées verticalement.

Comme nous l'avons vu au cours du premier chapitre lors de la description de ce type de profils présentant deux composantes, le pic très étroit situé à $\Delta\theta = 0$ correspond au pic de Bragg. Il provient de la diffraction par les cristaux parfaits attestant ainsi de l'ordre cristallin à longue distance, alors que le pic diffus localisé autour du pic de Bragg peut être attribué aux déformations hétérogènes générées par la formation de défauts cristallins. On constate sur la figure 69 (a) qu'à partir de 230 nm d'épaisseur déposée, le pic de Bragg est éteint pour les couches déposées sur LAO alors qu'il est encore présent jusqu'à 500 nm pour les couches déposées sur STO sur la figure 69 (b). Le fait que la contribution de la partie parfaite des cristaux soit encore significative pour une épaisseur déposée de 500 nm démontre bien la grande qualité cristalline des couches déposées sur STO. Nous montrerons plus loin lors de la simulation de ces profils à deux composantes, qu'ils ont pour origine la présence de défauts plans de type Ruddlesden-Popper. Auparavant, nous allons nous attacher à évaluer précisément la relaxation des contraintes au sein de ces couches et nous allons montrer que les remarques faites précédemment sur la qualité cristalline des couches ne sont pas directement liées à la qualité des propriétés de transport. Nous verrons en effet que ces dernières dépendent fortement de l'état de contraintes au sein des couches.

3. RELAXATION DES CONTRAINTES ET MECANISMES ASSOCIES

3.1. Relaxation mécanique et chimique de SNO/STO

L'état de contrainte des couches a été évalué à température ambiante par cartographie de l'espace réciproque à l'aide de deux techniques. La première, mise en œuvre sur la ligne ID32 de l'ESRF (décrite au chapitre 2), est une technique de diffraction en incidence rasante non-coplanaire (figure 70). De part sa géométrie, elle permet d'acquérir une information sur la surface des couches. La seconde technique, plus usuelle en laboratoire, présente une géométrie de diffraction coplanaire. Elle a été utilisée pour explorer les contraintes moyennes à travers toute l'épaisseur des couches (figure 72). Sur la figure 70, on constate que pour la plus petite épaisseur déposée (5 nm), les nœuds (400) de la couche et du substrat sont superposés (figure 70a). Ceci montre clairement, comme l'illustre la figure 71, que la couche est complètement contrainte sur le substrat de STO.

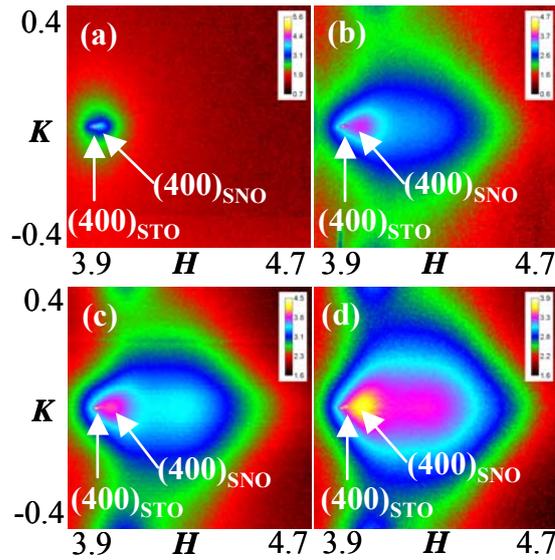


figure 70 : cartographies (400) réalisées en géométrie en incidence rasante sur des couches de SNO déposées sur STO d'épaisseur (a) 5 nm, (b) 22 nm, (c) 84 nm et (d) 150 nm.

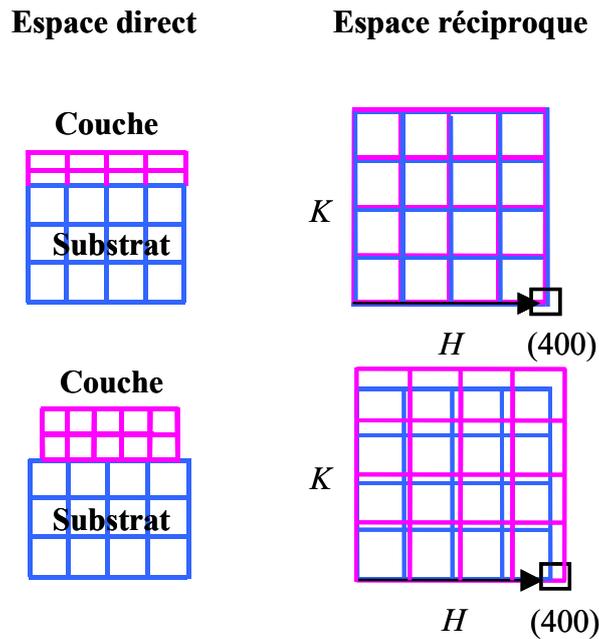


figure 71 : représentation de la relaxation mécanique dans l'espace direct et réciproque (H,K).

Cependant, pour les épaisseurs 22 nm, 84 nm et 150 nm, les nœuds (400) sont dissociés et l'espace les séparant reste constant quelle que soit l'épaisseur déposée. Nous pouvons en conclure que les couches sont fortement relaxées mécaniquement en surface dès que l'épaisseur déposée atteint 22 nm.

Par ailleurs, l'observation qualitative des cartographies (-103) révèle que l'augmentation de l'épaisseur déposée (de 22 nm à 500 nm) se traduit par un élargissement transversal du nœud

de la couche ainsi que par un déplacement de celui-ci vers les faibles valeurs de H (figure 72). A partir de la position relative du nœud (-103) de la couche par rapport à la position de celui du substrat, nous avons calculé a_x et a_z , les paramètres de maille contraints de la couche dans le plan de l'interface et dans la direction normale respectivement. Contrairement à ce qui était attendu, dans tous les cas, la valeur mesurée de a_z est plus grande que la valeur théorique du paramètre de maille libre de contrainte de SNO ($a_{SNO} = 3,795 \text{ \AA}$). Le paramètre de maille de STO ($a_{STO} = 3,905 \text{ \AA}$) étant plus grand que le paramètre de maille libre de contrainte de SNO, les couches sont soumises à des contraintes de tension dans le plan de l'interface qui sont supposées donner lieu à des déformations de compression dans la direction normale. La mesure du paramètre de maille a_z nous amène à la conclusion que le paramètre de maille libre de contrainte réel de SNO, a_b , doit être supérieur au paramètre de maille libre de contrainte théorique a_{SNO} .

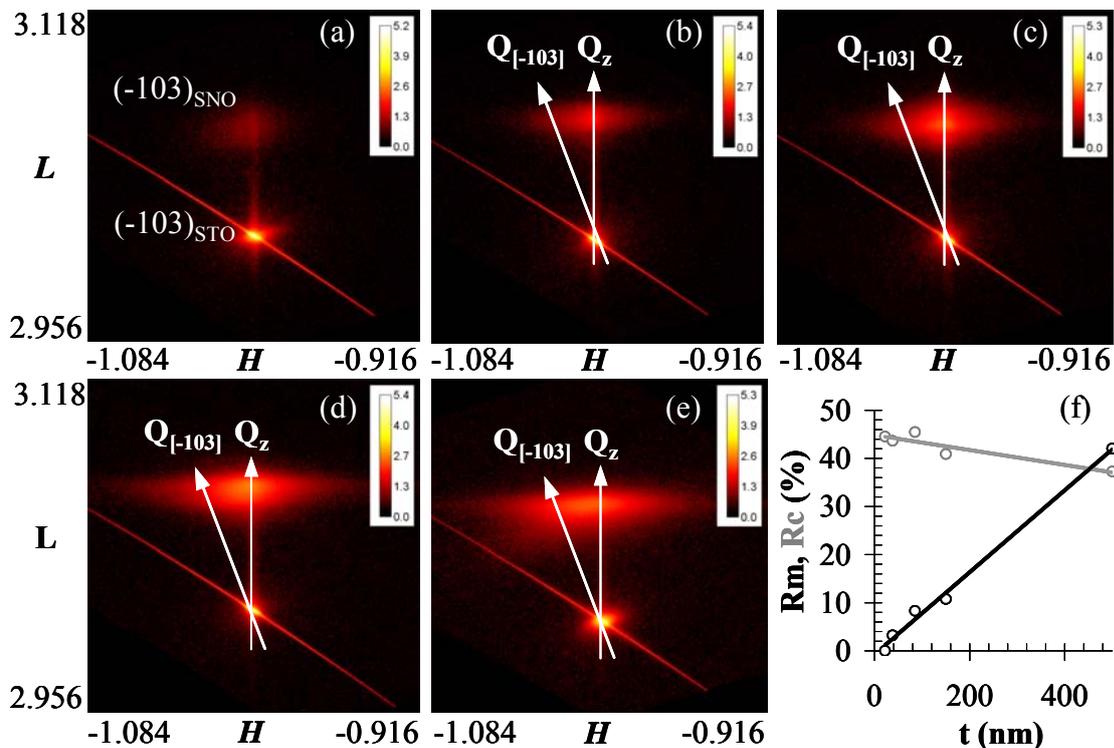


figure 72 : cartographies (-103) réalisées en géométrie coplanaire sur des couches de SNO déposées sur STO d'épaisseur (a) 22 nm, (b) 38 nm, (c) 84 nm, (d) 150 nm et (e) 500 nm. (f) tracé des taux de relaxation mécanique (noir) et chimique (gris) en fonction de t .

De plus, lorsque l'épaisseur déposée augmente, a_x diminue (de $3,905$ à $3,876 \text{ \AA}$) et a_z augmente (de $3,805$ à $3,810 \text{ \AA}$) ce qui semble montrer l'existence d'un phénomène de relaxation des contraintes d'origine mécanique. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, à partir des paramètres de maille contraints a_x et a_z , il est possible de calculer pour chaque épaisseur

déposée le taux de relaxation mécanique, R_m , ainsi que le paramètre de maille libre de contrainte, a_b :

$$R_m = \frac{a_x - a_{STO}}{a_b - a_{STO}} \quad (126a)$$

$$a_b = \frac{a_z + \nu_2 a_x}{\nu_2 + 1} \quad (126b)$$

Rappelons que lorsque la couche est complètement contrainte, $a_x = a_{STO}$ alors $R_m = 0$ ce qui induit un alignement des nœuds de la couche et du substrat suivant Q_z . Pour une couche complètement relaxée mécaniquement, $a_x = a_b$ tel que $R_m = 1$ ce qui induit un alignement des nœuds suivant la direction $[-103]$. Aucune valeur pour ν_2 n'étant disponible dans la littérature, nous avons fait l'hypothèse que les propriétés élastiques entre le substrat et la couche sont sensiblement les mêmes. Nous avons donc choisi le coefficient de Poisson biaxial du substrat STO²⁴², $\nu_2 = 0,646$, afin d'effectuer les calculs des équations (126a et b). Nous obtenons ainsi : $R_m = 0\%$; $3,8\%$; $7,1\%$; $11,9\%$; et $41,9\%$ pour les couches (a) (b) (c) (d) et (e) de la figure 72. Remarquons que même la couche la plus épaisse n'est que partiellement relaxée. Puisque les cartographies réalisées en incidence rasante (figure 70) ont révélées que la surface des couches était complètement relaxée mécaniquement, les calculs de R_m confirment l'existence d'un gradient de contraintes au sein des couches.

Par ailleurs, lorsque l'épaisseur déposée augmente, la valeur calculée de a_b décroît de $3,844$ à $3,836 \text{ \AA}$, et dans tous les cas elle est effectivement supérieure à la valeur théorique attendue ($a_{SNO} = 3,795 \text{ \AA}$). Ceci atteste l'existence d'une contribution chimique à la relaxation globale des contraintes au sein des couches de SNO. Le taux de relaxation chimique peut être calculé à partir de :

$$R_c = \frac{a_b - a_{SNO}}{a_{STO} - a_{SNO}} \quad (126c)$$

Ce paramètre correspond à la réduction du désaccord paramétrique par un changement du paramètre de maille libre de contrainte de la couche. En effet, lorsque $a_b = a_{SNO}$ alors $R_c = 0$ et le désaccord paramétrique couche/substrat a sa valeur habituelle ($2,89\%$), alors que pour $a_b = a_{STO}$, alors $R_c = 1$ et le désaccord paramétrique devient nul. Finalement, à l'aide des équations précédentes, l'état de déformations des couches à l'issue de la relaxation mécanique et chimique s'écrit :

$$\bar{e} = \bar{e}_0 (1 - R_c)(1 - R_m) \quad (127)$$

A partir de l'équation (126c), on obtient $R_c = 44,5\%$; $43,6\%$; $45,4\%$; $40,9\%$ et $37,2\%$ pour les couches (a) à (e). Pour résumer, nous avons tracé les taux de relaxation mécanique et chimique en fonction de t sur la figure 72f. Lorsque t augmente, R_m et R_c respectivement augmente et diminue linéairement. Notons que pour $t \leq 450$ nm, la relaxation des contraintes est conduite majoritairement par un effet chimique et pour $t \geq 450$ nm l'effet mécanique devient alors prédominant.

3.2. Dislocations d'interface

Après avoir évalué l'état de contraintes des couches à partir des cartographies, nous nous sommes intéressés aux mécanismes mis en jeu lors de la relaxation des contraintes. Pour la relaxation d'origine mécanique, nous avons analysé les profils transversaux des nœuds (002) des couches de SNO déposées sur STO. L'un de ces profils correspondant à la couche d'épaisseur 17 nm est reporté sur la figure 73a en fonction de q_x .

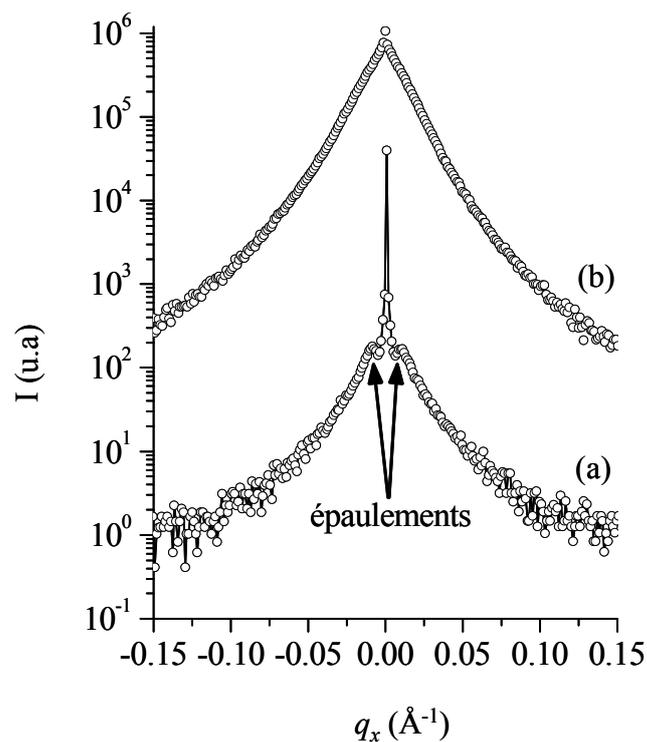


figure 73 : profils transversaux (002) des couches de SNO déposées sur STO, d'épaisseur (a) 17 nm et (b) 500 nm.

Ce profil présente deux épaulements symétriques de part et d'autre du maximum d'intensité. Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 3, ce type d'épaulements correspond à des inclinaisons préférentielles des plans (00*l*). D'après Kaganer³⁵, ils peuvent être attribués à des dislocations d'interface aléatoirement distribuées et présentes en faible densité. De plus, ces

dislocations doivent présenter une composante coin inclinée du vecteur de Burgers pour donner lieu à ces épaulements. Autrement dit, les demi-plans insérés doivent être inclinés par rapport aux plans (00*l*). La formation de dislocations d'interface est un mécanisme assez fréquemment rencontré aux interfaces pérovskite/pérovskite^{243,244}. Dans ces systèmes, les vecteurs de Burgers les plus observés sont de type <100> et <110> alors que les lignes de dislocations se trouvent généralement le long des directions [010] et [100]. Par ailleurs, comme nous venons de le faire remarquer, les demi-plans insérés doivent être inclinés par rapport aux plans (00*l*) pour justifier la présence des épaulements. Finalement, le seul vecteur de Burgers possible est un vecteur [101]. Pour chaque couche, nous avons alors calculé la distance interdislocation, *D*, associée à ce mécanisme de relaxation. L'équation (127) donne l'état de déformations des couches après les relaxations chimique et mécanique. La quantité de déformations relaxées par les dislocations d'interface est alors obtenue par :

$$\bar{\epsilon}_d = \bar{\epsilon}_0 (1 - R_c) R_m \quad (128)$$

On peut alors calculer *D* avec $D = b/\bar{\epsilon}_d$ et nous obtenons 619 nm, 347 nm, 191 nm, et 51 nm respectivement pour les couches d'épaisseur 38 nm, 84 nm, 150 nm et 500 nm (*D* tend vers l'infini pour la couche d'épaisseur 22 nm puisque $R_m = 0$). De plus, la force du champ de déformations induit par les dislocations peut être estimé par le rapport *t/D* (ou ρt) qui vaut 0,06 ; 0,24 ; 0,79 et 9,82 respectivement. Pour les échantillons de plus faible épaisseur, la densité de dislocations est faible ($\rho t < 1$) de telle sorte que les profils transversaux (002) présentent deux composantes (figure 69b) bien distinctes. Pour la couche la plus épaisse, la forte densité de dislocations ($\rho t > 1$) entraîne l'existence d'une plus importante contribution de la diffusion diffuse au détriment de la composante de Bragg (figure 73b).

Cependant, seul un échantillon présente les épaulements caractéristiques sur son profil transversal. Ceci peut s'expliquer par le fait que lui seul présente une parfaite stœchiométrie, Sm/Ni = 1. Tous les autres échantillons se caractérisent par Sm/Ni > 1. A cause de son fort rayon ionique, Sm³⁺ n'est pas facilement incorporé dans la structure pérovskite. Ceci donne lieu un type de défauts plans particuliers : les défauts de Ruddlesden-Popper (RP)^{244,245}. Ces défauts sont responsables de l'existence d'une diffusion diffuse très étendue dans l'espace réciproque cachant probablement les épaulements dus aux dislocations. Dans le paragraphe qui suit, nous nous proposons de décrire ces défauts associés à la diffusion diffuse en utilisant un modèle approprié permettant de rendre compte des champs de déformations hétérogènes résultants.

3.3. Surstoéchiométrie cationique

Des mesures de spectroscopie dispersive en longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy) ont été menées au LMGP à Grenoble sur tous les échantillons. Il en résulte un rapport Sm/Ni environ constant et variant de 1,3 pour la couche d'épaisseur 22 nm à 1,2 pour la couche d'épaisseur 500 nm. Par ailleurs, de nombreuses études de microscopie électronique en transmission réalisées sur des pérovskites simples^{244,245} (BaTiO_3 et SrTiO_3) ont révélé qu'un excès en cation A donnait lieu à des défauts plans de Ruddlesden-Popper. Ces défauts induisent une augmentation du paramètre de maille et par conséquent ici une réduction du désaccord paramétrique entre SNO et STO. D'un point de vue plus général, ces défauts appartiennent à une grande famille de défauts connus sous le nom de parois hors phase²⁴⁶. Il peut raisonnablement être attendu que de tels défauts existent dans les couches de SNO ce qui permettrait de rendre compte de l'excès en Sm. Pour une faute RP se trouvant dans un plan (100), la faute est caractérisée par un vecteur de translation du réseau $\frac{1}{2}[011]$. Un tel défaut est représenté schématiquement sur la figure 74a.

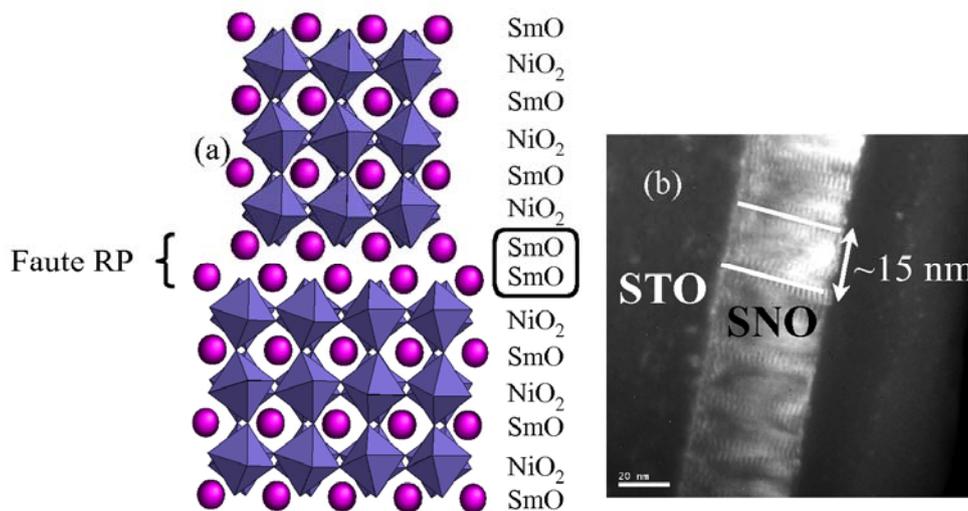


figure 74 : (a) schéma d'une faute de Ruddlesden-Popper (RP) dans le plan (100), (b) image de MET réalisée en champ noir sur la réflexion (200) de SNO.

Par ailleurs, des observations de MET ont révélées l'existence de défauts plans espacés d'environ 15 nm (figure 74b). Puisque ces défauts se situent dans des plans perpendiculaires à l'interface, ils doivent affecter la distribution d'intensité diffractée dans une direction perpendiculaire à ces plans. En effet, comme il a été mentionné plus haut, les profils transversaux (002) présentent une distribution particulière de l'intensité diffractée caractérisée par deux composantes. Nous nous proposons d'utiliser une approche phénoménologique afin de simuler ces profils expérimentaux à deux composantes pour en extraire des informations

microstructurales relatives à ces défauts. Cette approche, décrite en détail au cours du premier chapitre, est basée sur une description statistique du champ de déformations et repose sur l'utilisation des distributions Lévy-stables. Celles-ci permettent de décrire un grand nombre de profils. De plus, les propriétés spatiales des champs de déformations, responsables de l'existence des deux composantes sur les profils, sont décrites par un modèle phénoménologique basé sur des paramètres tels que la longueur de corrélation ξ , ou encore le niveau de déformations hétérogènes ε_0 . L'intensité diffractée suivant q_x s'écrit alors :

$$I(q_x) = \int dx \cdot V(x,0) \exp\left[-\frac{1}{2} \varepsilon_{xz}^y(x) h_z^y x^y\right] \exp\left[-i(q_x + \bar{e}_{xz} h_z) x\right] \quad (129)$$

$V(x,0)$, le volume de corrélation des cristallites est calculé en considérant une forme parallélépipédique et une distribution en taille lognormale. γ est le paramètre de forme de la distribution lévy-stable des déformations. $\gamma = 2$ correspond à une distribution gaussienne, $\gamma = 1$ à une distribution lorentzienne et $\gamma < 1$ à une distribution super-lorentzienne. Pour une réflexion symétrique telle que $\mathbf{h} = (0,0,h_z)$, on ne sélectionne que la composante suivant z des déplacements. De plus, pour un profil suivant q_x n'intervient alors que le terme \bar{e}_{xz} du tenseur des déformations. Finalement, ε_{xz} est la largeur de la distribution des déformations. Pour rendre compte des deux composantes (de Bragg et diffuse) sur les profils transversaux, nous avons montré au chapitre 1 que $\varepsilon_{xz}(x)$ prenait la forme :

$$\varepsilon_{xz}(x) = \frac{\varepsilon_0 \xi}{x} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\xi}\right)^{1/w}\right]^{Hw} \right\} \quad (130)$$

Lorsque $x \ll \xi$, les déplacements sont corrélés et les déformations hétérogènes $\varepsilon_{xz}(x)$ sont constantes et valent ε_0 (lorsque $H = 1$), alors que pour $x \gg \xi$, les déplacements sont décorrélés et les déformations hétérogènes décroissent vers 0 selon $\varepsilon_0 \xi/x$. Le pic de Bragg (cohérent) provient de la région $x \gg \xi$ (désordre décorrélé) alors que le pic diffus provient de la région $x \ll \xi$ (désordre corrélé). Finalement, w détermine la largeur de la zone de transition entre le régime corrélé et décorrélé et H dépend de la nature du défaut. Ici, nous avons obtenu $H = 1$ ce qui correspond à une réponse linéaire du matériau à un défaut. Les différents paramètres intervenant dans ce modèle affectent le profil de diffraction différemment suivant l'ordre de réflexion considéré. Nous avons donc simulé simultanément les profils transversaux (002) et (004). Les profils calculés et expérimentaux ainsi que les profils $\varepsilon_{xz}(x)$ correspondant sont représentés figure 75. Nous pouvons conclure de la simulation que la distribution des déformations est parfaitement décrite par un profil quasi-gaussien ($\gamma = 1,9$) et

$\varepsilon_0 = 0,22\%$ pour tous les profils simulés. Finalement, augmenter l'épaisseur déposée revient à augmenter la longueur de corrélation de $\xi = 8,5$ à 15 nm pour les couches d'épaisseur 38 nm et 150 nm. La valeur constante de ε_0 indique que la densité de fautes RP reste constante quelle que soit l'épaisseur déposée. Ce résultat est en bon accord avec les mesures WDS donnant un rapport Sm/Ni constant en fonction de t . Par ailleurs, l'augmentation de ξ avec t indique que le champ de déformations s'étend sur de plus larges régions dans les couches plus épaisses.

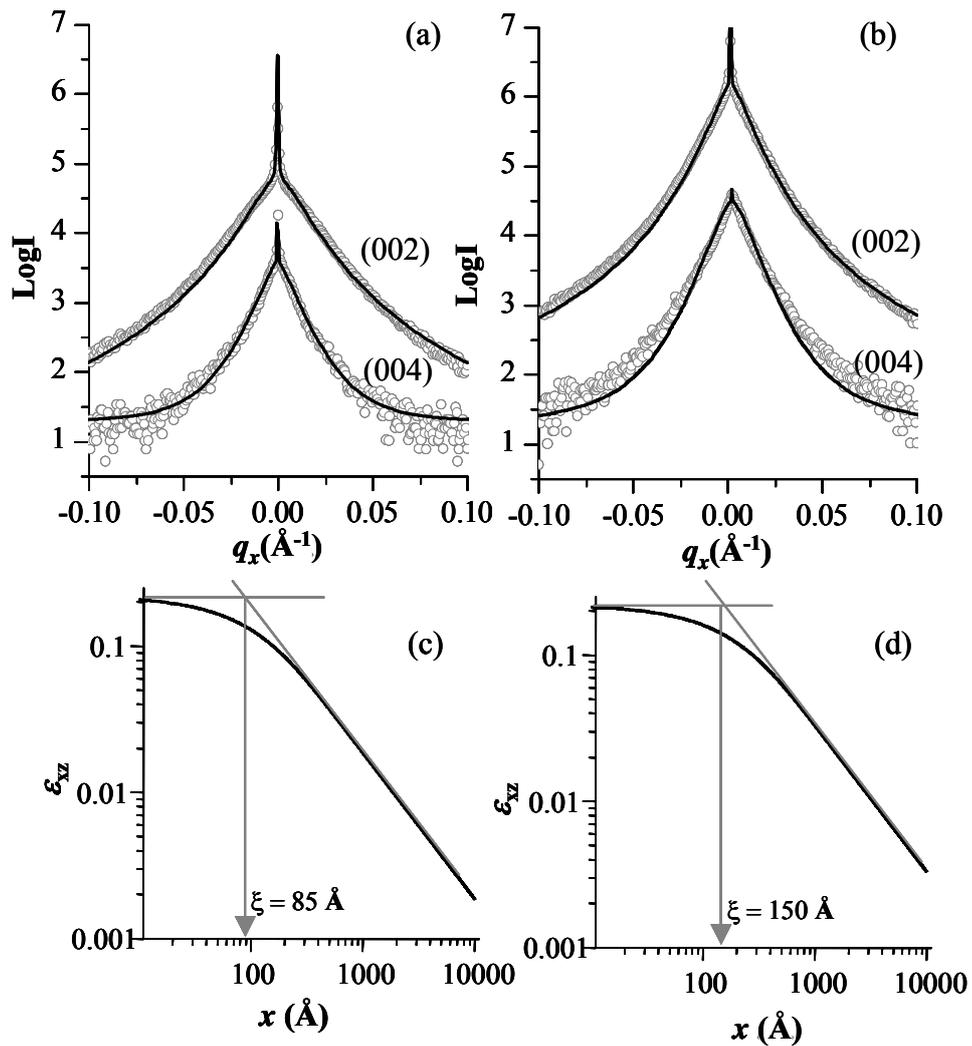


figure 75 : profils transversaux (002) et (004) expérimentaux (cercles gris) et calculés (ligne noire) pour les couches de SNO d'épaisseur 38 nm (a) et 150 nm (b) déposées sur STO. Les déformations hétérogènes correspondantes ε_{xz} sont représentées en fonction de x pour ces deux couches (c) et (d).

Autrement dit, le niveau de désordre $\sigma_0 = \varepsilon_0 \cdot \xi$ augmente avec t (il passe de $0,187$ à $0,33 \text{ \AA}$) et est responsable de la diminution de la composante cohérente au profit de la composante diffuse sur les profils transversaux lorsque l'épaisseur déposée augmente. Il est important de

noter que ce type de comportement a déjà été rencontré dans le cas de champs de déformations induits par des dislocations d'interface⁷⁵. Il a ainsi été observé que l'extension latérale des champs de déformations est fixée par l'épaisseur de la couche comme une conséquence de l'action des champs de déformations images (cf. chapitre 3). On peut imaginer qu'un tel comportement existe aussi dans le cas des fautes RP comme semble le montrer cette étude.

3.4. Les lacunes d'oxygène

Dans les couches de SNO, la relaxation des contraintes est non seulement assurée mécaniquement (par la formation de dislocations) mais aussi chimiquement. Les valeurs importantes de a_b mesurées au cours du paragraphe 3.1 montrent l'existence d'un changement de composition chimique des couches permettant d'adapter leur paramètre de maille à celui du substrat. Des études réalisées sur des composés $RNiO_{3-\delta}$ ($R = Sm$ ou Nd) sous forme polycristalline ont montré que l'apparition de lacunes d'oxygène dans la structure durant la synthèse était à l'origine de l'augmentation du paramètre de maille libre de contrainte^{222,223}. En effet, la création de lacunes d'oxygène implique la réduction d'une certaine proportion de Ni^{3+} en Ni^{2+} , ce dernier ayant un plus grand rayon ionique, le paramètre de maille augmente. D'après les mesures de a_b , nous pouvons donc en conclure que les couches de SNO déposées sur STO contiennent des lacunes d'oxygène. Ce mécanisme de relaxation des contraintes réduit le désaccord paramétrique qui devient $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_0 (1 - R_c)$, soit : 1,58% ; 1,51% ; 1,56% ; 1,69% et 1,79% pour les couches d'épaisseur 22 nm, 38 nm, 84 nm, 150 nm et 500 nm respectivement (au lieu de 2,89% pour une couche stœchiométrique).

Dans le but de mieux comprendre ce mécanisme de relaxation des contraintes, nous avons étudié plus particulièrement deux couches de la même épaisseur (17 nm), l'une est déposée sur STO et l'autre sur LAO. Nous nommerons ces deux échantillons respectivement A et B. L'évaluation de l'état de contraintes de ces deux couches révèle que pour l'échantillon A la couche est fortement contrainte sur son substrat avec $a_x = 3,903 \text{ \AA}$, $a_z = 3,845 \text{ \AA}$, $R_m = 5,4\%$ et $R_c = 66,4\%$. On constate que la valeur de a_z mesurée est plus grande que ce qu'elle devrait être (comme pour les autres couches déposées sur STO) et que la relaxation d'origine chimique est largement prépondérante. Pour l'échantillon B, l'interface est en compression et il en résulte une expansion du paramètre de maille suivant z qui vaut $3,849 \text{ \AA}$. Dans ce cas, notons que seul le paramètre de maille suivant z est accessible puisque le dédoublement des nœuds sur les cartographies (-103) rend impossible la mesure de a_x (et donc le calcul de R_m et R_c). La mesure de a_z permet toutefois de conclure que cette couche est fortement contrainte

sur le substrat de LAO. Lorsque la couche est déposée sur STO, les contraintes de tension apparaissant durant la croissance induisent une expansion des octaèdres NiO₆. A cause du faible rayon ionique des cations Ni³⁺ en sites octaédriques, une telle expansion accroît l'instabilité de la structure²⁴⁷ et promeut la formation de Ni²⁺ de plus grand rayon ionique. De façon similaire à ce qui est rencontré dans les composés CaRuO₃²⁴⁷, il est en effet fort probable que les contraintes de tension dans le plan de l'interface soient à l'origine du changement de degré d'oxydation du nickel de Ni³⁺ en Ni²⁺. Ni²⁺ ayant un plus grand rayon ionique que Ni³⁺, ce phénomène s'accompagne alors d'une expansion de la maille suivant *z* au lieu de la contraction attendue par l'état de contrainte biaxial, les lacunes d'oxygène apparaissant pour conserver l'électroneutralité. L'expansion de l'ion nickel est ainsi responsable du signe positif de δe_{zz} (tension) observé proche de l'interface sur les profils de déformations (figure 67). On peut ainsi raisonnablement imaginer que ces lacunes sont confinées très proche de l'interface, là où l'effet sur le profil $\delta e_{zz}(z)$ est le plus important ($\delta e_{zz} = 1,5\%$). Dans le cas de l'échantillon B, le paramètre de maille de LAO est plus petit que le paramètre de maille libre de contrainte de SNO. La couche de SNO est alors soumise à des contraintes de compression dans le plan de l'interface stabilisant Ni³⁺ en réduisant la cavité octaédrique dans laquelle il se situe. Dans ce cas, les contraintes générées à l'interface empêchent la formation de lacunes d'oxygène.

4. INFLUENCE DE L'ETAT DE CONTRAINTES SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE

4.1. Rôle du signe de la contrainte

Les différences structurales mises en évidence précédemment sur les échantillons A et B affectent directement la résistivité de ces couches comme nous pouvons le voir sur la figure 76. Ces mesures ont été réalisées à l'Institut Néel par Cécile Girardot. Il est évident d'après la figure 76 que la couche déposée sur LAO présente une transition métal-isolant abrupte à 120°C alors que la couche déposée sur STO présente seulement une faible décroissance de la résistivité entre 25°C et 325°C. Par ailleurs, la résistivité globale est plus importante dans ce dernier cas. Ces mesures indiquent simplement que le changement de substrat et donc le changement du signe de la contrainte affecte fortement la transition métal-isolant des couches de SNO. Dans le cas de NdNiO_{3- δ} (sous forme polycristalline), Tiwari²²³ a mis en évidence

qu'en contrôlant la pression partielle d'oxygène lors de la synthèse, on pouvait contrôler le taux de lacunes d'oxygène, δ .

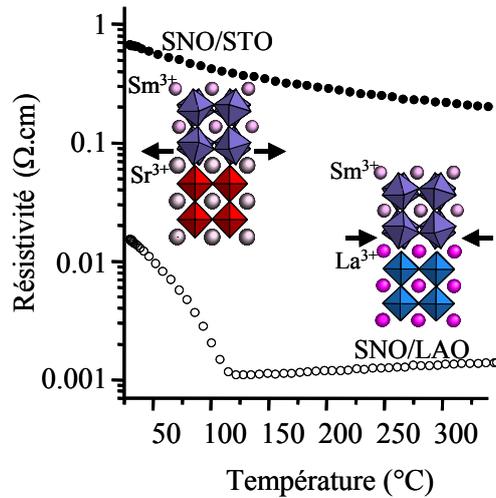


figure 76 : résistivité en fonction de la température pour les échantillons A (SNO/STO, cercles pleins) et B (SNO/LAO, cercles vides). Les flèches noires indiquent le sens de la contrainte dans le plan de l'interface.

Il a par la suite constaté que plus les échantillons présentaient une concentration en lacunes d'oxygène élevée, plus leur résistivité globale était importante et plus la courbe de résistivité se retrouvait aplatie. Autrement dit, plus il y a de lacunes, et moins la transition est abrupte. Ce phénomène apparaît également sur la figure 76 où les contraintes de tension au sein de l'échantillon A induisent une augmentation de la résistivité qui est supérieure de deux ordres de grandeur à celle de l'échantillon B. Par ailleurs, la transition MI de l'échantillon A semble complètement annihilée. Ceci confirme la présence de lacunes d'oxygène au sein de la couche déposée sur STO. Nous retrouvons ce phénomène lorsque la mesure de résistivité est réalisée après avoir laissé l'échantillon B sous atmosphère contrôlée d'argon pendant une certaine durée. Plus cette durée est importante et plus la courbe de résistivité s'aplatit. L'atmosphère d'argon, au même titre que les contraintes de tension au sein de l'échantillon A, est responsable de la création de lacunes d'oxygène dans la couche de SNO déposée sur LAO. Celle-ci joue le même rôle que la pression partielle d'oxygène utilisée lors de la synthèse des poudres de RNiO_3 sous-stoechiométriques en oxygène^{222,223}. Il est clair sur la figure 77 que lorsque le temps de séjour sous argon augmente de 0 à 47 heures, la courbe de résistivité de l'échantillon B tend vers le comportement de résistivité de l'échantillon A (sous oxygène). En effet, pour un temps de séjour de 47 heures, la courbe de résistivité de l'échantillon B se retrouve considérablement aplatie et la résistivité globale est supérieure de deux ordres de grandeur à la courbe de résistivité correspondant à un temps de séjour nul. Il est important de noter que ce comportement est entièrement réversible. C'est à dire lorsque l'on change

l'atmosphère d'argon pour une atmosphère oxydante, la couche de SNO déposée sur LAO retrouve alors son comportement de résistivité initial.

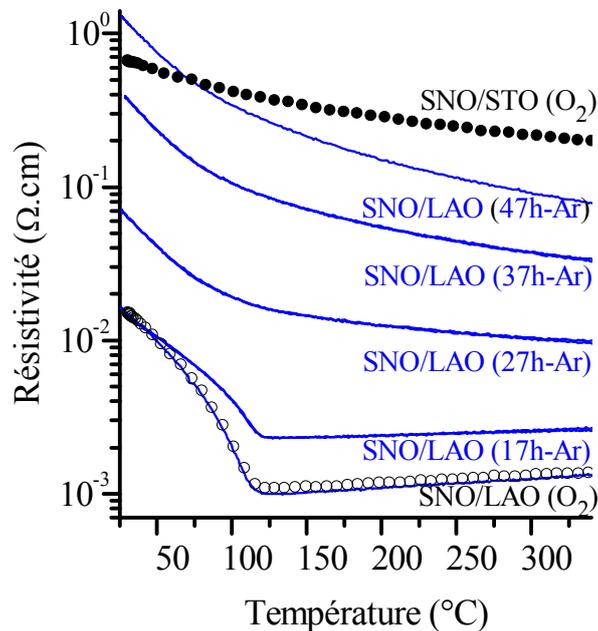


figure 77 : résistivité en fonction de la température pour les échantillons A (SNO/STO) et B (SNO/LAO). Les mesures effectuées sous oxygène sont représentées par des cercles. Pour l'échantillon B, des mesures ont été réalisées en fonction du temps de séjour sous argon (de 0 à 47h), elles sont représentées en trait bleu.

Nous avons ici clairement mis en évidence une relation entre l'existence des lacunes d'oxygène et la dégradation des propriétés de transport des couches de SNO. En nous appuyant sur des considérations structurales, nous allons expliquer dans les paragraphes suivants l'origine de la disparition de la transition MI lorsque les couches sont déposées sur STO.

4.2. Relation structure-transition MI

La distorsion orthorhombique de la structure $RNiO_3$ est usuellement définie par le facteur de tolérance. Ainsi, un changement du facteur de tolérance se traduit par une variation d'une ou des deux longueurs $d(R-O)$ et $d(Ni-O)$. Une autre façon de paramétrer la distorsion du réseau est d'utiliser les angles de liaison Ni-O-Ni. La structure orthorhombique est représentée figure 78 où Φ et Θ sont respectivement les angles Ni-O-Ni dans le plan de l'interface et dans la direction normale. Hayashi²⁴⁸ a établi des relations empiriques entre les angles Ni-O-Ni et les paramètres de maille :

$$\Theta = 135 + \sqrt{13,4(\Theta_0 - 135)} \text{ avec } \Theta_0 = \arccos \left[1 - \left(a_z^4 / 2a_x^4 \right) \right] \quad (131)$$

$$\Phi = 130,7 + \sqrt{18,9(\Phi_0 - 135)} \text{ avec } \Phi_0 = \arccos \left[1 - \left(a_z^2 / a_x^2 \right) \right] \quad (132)$$

Par ailleurs, nous avons utilisé la méthode de la valence²⁴⁹ afin d'évaluer la valence du nickel dans chaque couche. Cette méthode repose également sur des relations empiriques entre la longueur de liaison d_{ij} et la valence de liaison ν_{ij} entre deux ions i et j .

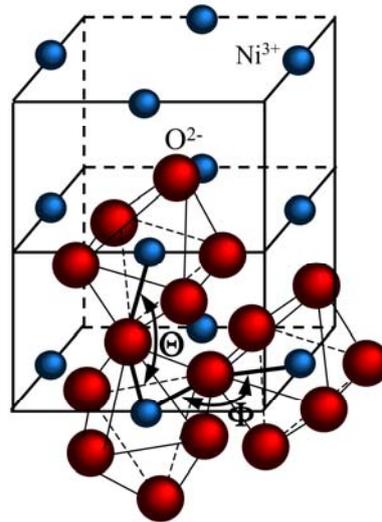


figure 78 : schéma de la structure pérovskite distordue orthorhombiquement. Φ et Θ sont les angles Ni-O-Ni respectivement dans le plan de l'interface et dans la direction normale à l'interface.

Ainsi, on peut écrire :

$$\nu_{ij} = \exp \left[(R_{ij} - d_{ij}) / b \right] \quad (133)$$

b est une constante universelle et vaut $0,37 \text{ \AA}$. R_{ij} est le paramètre de valence de la liaison d'une paire d'ions. Pour la liaison $R^{3+}-O^{2-}$ des composés HoNiO_3 , AgNiO_3 et SrLaNiO_4 , R_{ij} a été calculé et vaut $1,68 \text{ \AA}$ ^{220,250,251}. Finalement la valence V_i d'un atome i est définie comme la somme des valences de liaisons ν_{ij} :

$$V_i = \sum_j \nu_{ij} \quad (134)$$

Le calcul des paramètres Φ , Θ et V_i a été réalisé à partir des mesures précédentes des paramètres de maille a_x et a_z des couches de SNO déposées sur STO. Les résultats sont reportés figure 79 en fonction du taux de relaxation total R_t s'exprimant :

$$R_t = \frac{a_{STO} - a_x + a_b - a_{SNO}}{a_{STO} - a_{SNO}} \quad (135)$$

Les valeurs à $R_t = 100\%$ correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature pour SmNiO_3 sous forme polycristalline²⁴⁸. La figure 79 montre clairement l'augmentation des angles de liaison Φ et Θ avec l'augmentation de la relaxation des contraintes. En effet, l'inclinaison des octaèdres NiO_6 est due à l'incompatibilité entre la taille du cation Sm^{3+} et le volume de la cavité cuboctaédrique dans laquelle il se situe.

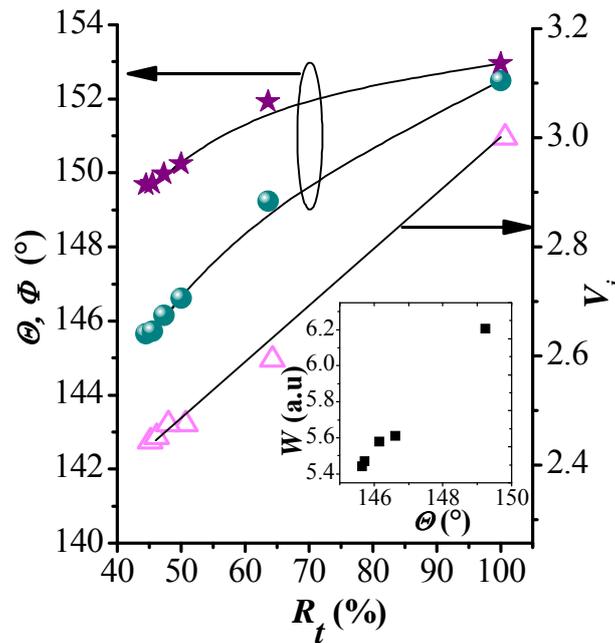


figure 79 : tracés des valeurs des angles Ni-O-Ni (axe de gauche) Φ (étoiles) et Θ (cercles) et de la valence de nickel V_i (axe de droite, triangles) en fonction du taux de relaxation totale R_t . Les courbes noires sont des guides visuels. En insert : tracé de la largeur de la bande de conduction du nickel en fonction de Θ .

Le cation de terre-rare est trop petit pour remplir cet espace induisant ainsi l'inclinaison des octaèdres afin de remplir l'espace vacant. Les contraintes de tension générées à l'interface SNO/STO amplifient ce phénomène et accentuent ainsi l'inclinaison des octaèdres. Il en résulte une fermeture des angles Ni-O-Ni dont la valeur s'éloigne d'autant plus de 180° que la contrainte est élevée. Ce résultat est corroboré par des travaux réalisés dans les composés RNiO_3 ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) sous forme polycristalline et sur des couches minces de LSMO. Dans ces études est reportée la dépendance de la transition MI à la pression ou la relaxation des contraintes^{215,216,233,252}. La figure 79 montre également que la valence du nickel augmente

avec R_t . Ce résultat confirme ce que nous avons postulé plus haut, à savoir que les contraintes de tension dans le plan de l'interface déstabilisent

Ni^{3+} qui se transforme en Ni^{2+} , ceci s'accompagnant de la formation de lacunes d'oxygène.

4.3. Rôle du gradient de déformations

A partir des résultats précédents, nous allons pouvoir établir une relation entre la température de la transition MI (T_{MI}) et les déformations. L'établissement d'une telle corrélation requiert la prise en compte de considérations particulières concernant les effets stériques ayant lieu dans ces pérovskites lorsque l'on change la température, le cation R^{3+} ou la contrainte. La structure de ces pérovskites a été analysée par O'Keeffe²⁵³ et Hayashi²⁴⁸ qui ont établi des relations simples entre les paramètres de maille, les rayons ioniques de Ni^{3+} et R^{3+} et les angles Ni-O-Ni. Puisque la température de la transition MI est connue pour dépendre du facteur de tolérance²¹⁰, il peut donc être attendu qu'elle dépende également des angles de liaison Ni-O-Ni. L'identification du mécanisme physique à l'origine de la transition MI fait partie d'une vaste thématique^{209,212,254}, sujette à controverses, et reposant sur le modèle ZSA^{213,255} (Zaanen, Sawatzky et Allen). Par ailleurs, Torrance²⁰⁹ a montré que dans les RNiO_3 la transition de l'état métallique vers l'état isolant était du type « transfert de charge ». Dans ce formalisme, le gap entre la bande 2p de l'oxygène et la bande 3d du nickel est réduit lorsque la largeur de la bande 3d du nickel augmente, et tend vers 0 lorsque les bandes se recouvrent. Le fait que la largeur de la bande 3d du nickel (W) puisse augmenter en fonction de la température ou de la nature du cation de terre-rare est clairement relié au degré d'orthorhombicité de la structure, autrement dit à la valeur des angles Ni-O-Ni. On peut calculer W à partir d'une relation empirique²⁵⁶ (équation (116)) :

$$W \sim \cos w / d(\text{Ni}-\text{O})^{3,5} \text{ avec } w = 2\pi - \langle \text{Ni}-\text{O}-\text{Ni} \rangle \quad (135)$$

De nombreuses études réalisées sur les RNiO_3 sous forme polycristalline ont en effet montré que T_{MI} diminue lorsque la valeur des angles Ni-O-Ni augmente^{215,216}. L'insert de la figure 79 montre que la relaxation des contraintes jouent le même rôle que la température ou la taille du cation de terre-rare sur la valeur des angles Ni-O-Ni, c'est à dire elle augmente W . Ainsi, des fortes valeurs de T_{MI} peuvent être attendues pour les couches les moins épaisses (par rapport à la T_{MI} correspondant au matériau massif, valant 130°C).

Les précédents calculs (paragraphe 2.4) ont montré l'existence d'un gradient de déformations suivant z provenant essentiellement de la formation de lacunes d'oxygène proche de

l'interface dans les couches de SNO déposées sur STO. Le gradient de déformations ainsi que le profil longitudinal (002) (expérimental et simulé) correspondant à la couche d'épaisseur 87 nm sont représentés sur la figure 80a et b. Considérons dans un premier temps l'effet des déformations hétérogènes, δe_{zz} . Pour décrire l'effet de ce gradient sur les propriétés de transport électronique, nous suggérons de diviser la couche en lamelles, chaque lamelle correspondant à une déformation constante, et donc à une T_{MI} constante. Nous avons pour cela simulé les courbes de résistivité en utilisant un modèle proposé par Catalan²⁵⁴ pour décrire le comportement de résistivité des couches de NdNiO₃ déposées sur SrTiO₃, LaAlO₃ et NdGaO₃.

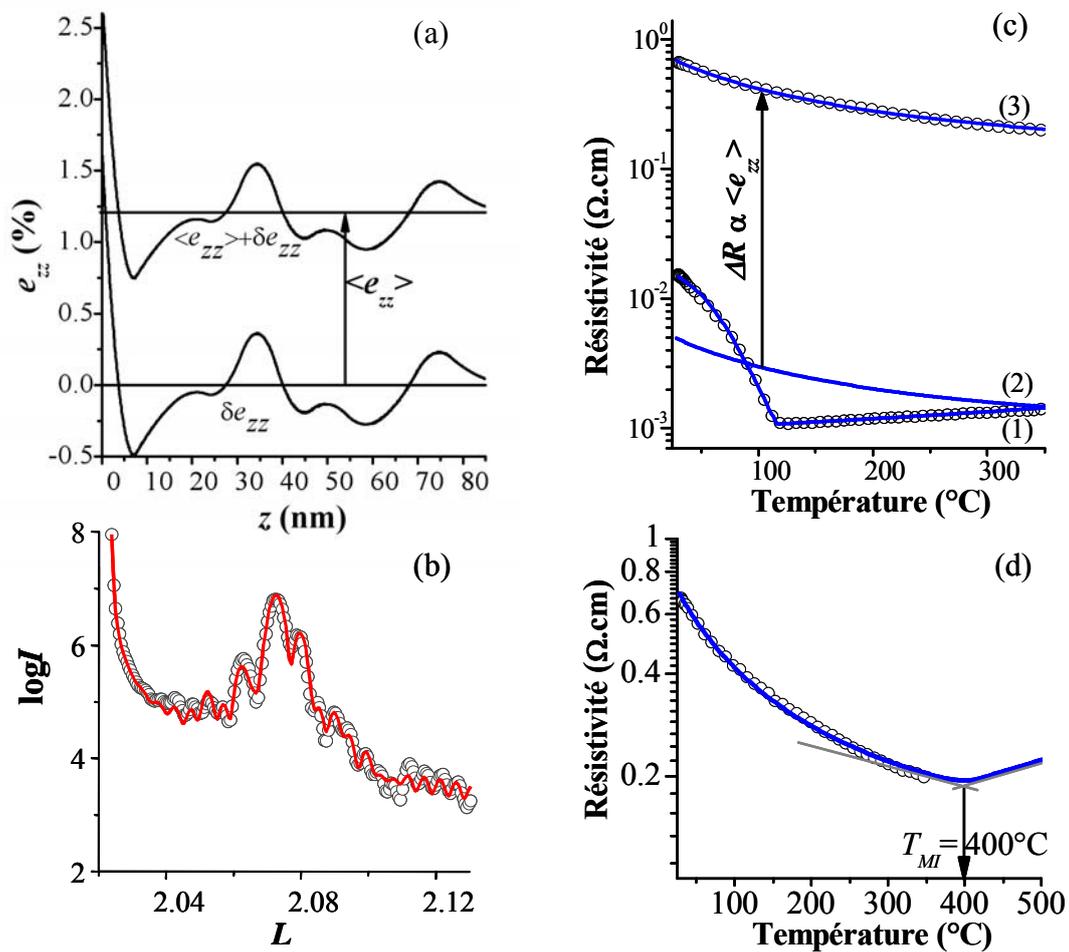


figure 80 : (a) gradient de déformations suivant z pour la couche de SNO d'épaisseur 87 nm déposée sur STO, (b) profil longitudinal (002) correspondant (cercles : données, trait rouge : simulation). (c) résistivité en fonction de la température pour les couches de SNO d'épaisseur 17 nm déposées sur LAO (1) et STO (3), la courbe (2) correspond à la résistivité calculée en considérant que la couche est divisée en 20 lamelles. Pour les courbes (1) et (3), les cercles correspondent aux données expérimentales et les traits bleus à la simulation.

Dans ce modèle, l'état semi-conducteur ($T < T_{MI}$) est décrit en supposant une combinaison de deux mécanismes de transport agissant simultanément sur la gamme de température considérée : le « variable range hopping » (VRH) ou mécanisme de conduction par sauts à distance variable, et le mécanisme de conduction thermiquement activé²⁵⁷. La conductivité d'une seule lamelle de la couche s'écrit alors :

$$\sigma_i = 1/R_i = A \exp(-B/T^{1/4}) + C \exp(-D/T) \quad (135)$$

où A, B, C et D sont des constantes. Par ailleurs, il est généralement admis que la conductivité dans l'état métallique ($T > T_{MI}$) est parfaitement décrite par une droite. L'équation (135) nous a permis de simuler correctement le profil de résistivité de la couche de SNO déposée sur LAO comme le montre la courbe (1) de la figure 80c et par conséquent de déterminer les constantes A, B, C et D dont nous ne discuterons pas les valeurs ici. Dans l'approche que nous proposons ici, les conductances agissent en parallèle, de telle sorte que la résistivité totale de la couche de SNO déposée sur STO s'écrit :

$$\sigma_{couche} = \sum_i \sigma_i \quad (136)$$

Le profil de résistivité calculé à partir des équations (135) et (136) en considérant que la couche est décomposée artificiellement en 20 lamelles est représentée par la courbe (2) figure 80c. Il en résulte que la distribution des T_{MI} au sein de la couche, due aux déformations hétérogènes, δe_{zz} , induit un aplatissement de la courbe de résistivité (courbe (2)). Cependant, le profil calculé (courbe (2)) reste deux ordres de grandeur en dessous de la courbe de résistivité de la couche déposée sur STO. Cette différence peut provenir du fait que les valeurs des constantes de conductivité utilisées (A, B, C, et D) sont celles obtenues pour la couche déposée sur LAO. On devrait cependant ici considérer la conductivité de la couche SNO lorsqu'elle est déposée sur STO, c'est à dire prendre en compte la déformation moyenne de la couche $\langle e_{zz} \rangle$. Nous avons vu précédemment que cette valeur était majoritairement due à la présence de Ni^{2+} et de lacunes d'oxygène. Nous émettons l'hypothèse que la présence de Ni^{2+} et de lacunes d'oxygène augmentent la valeur du gap entre la bande 2p de l'oxygène et la bande 3d du nickel (ce qui est confirmé par la figure 79). Autrement dit, la conductivité de chaque courbe correspondant à chaque lamelle de la couche est réduit à σ_i/k , où k est une constante. L'introduction de ce seul paramètre nous a permis de simuler parfaitement le profil de résistivité de la couche de SNO déposée sur STO (courbe (3)). Sur la figure 80d est représentée la courbe (3) de la figure 80c mais tracée sur une plus large gamme de température, entre 30°C et 500°C. Cette figure met clairement en évidence une transition MI à

$T_{MI} = 400^{\circ}\text{C}$ au lieu de 130°C (valeur correspondant à SNO sous forme polycristalline). Cette simulation prouve que le gradient de déformations issu du mécanisme de relaxation chimique décale d'une part la T_{MI} vers les fortes températures stabilisant ainsi l'état semi-conducteur devant l'état métallique dans la gamme de température 30-400°C, et aplatit d'autre part la courbe de résistivité dans l'état semi-conducteur.

Nous avons présenté dans ce dernier chapitre une étude dédiée à l'analyse de la relation entre l'état de contraintes des couches de SNO et leur transition métal-isolant. Dans un premier temps nous avons montré que les contraintes de compression dans le plan de l'interface (SNO/LAO) stabilisent le degré d'oxydation 3+ du nickel alors que les contraintes de tension dans le plan de l'interface (SNO/STO) induisent un changement progressif du degré d'oxydation de Ni^{3+} vers Ni^{2+} . Ceci s'accompagne de la création de lacunes d'oxygène préférentiellement proches de l'interface conduisant à un gradient de déformations vertical au sein des couches déposées sur STO. Dans un second temps, nous avons montré que la relaxation des contraintes dans ces couches agissait sur la valeur des angles de liaison Ni-O-Ni au même titre que la température ou la nature du cation de terre-rare. Elle permet ainsi de pouvoir contrôler la transition MI puisque les angles Ni-O-Ni sont directement liés à la température de transition. Nous avons finalement mis en évidence l'importance des contraintes sur les propriétés de transport. L'aplatissement de la transition MI observé lorsque les couches sont déposées sur STO peut être attribué aux déformations hétérogènes (gradient de déformations) tandis que l'augmentation globale de la résistivité peut être prise en compte en considérant la partie homogène des déformations. L'évaluation de l'état de contraintes des couches a été réalisée à température ambiante. Néanmoins, il serait intéressant de pouvoir également évaluer l'état de contraintes en fonction de la température (autour de la transition MI) ainsi qu'en fonction de l'atmosphère (toutes les mesures de diffraction ont été réalisées sous atmosphère oxydante). Notons que dans les calculs précédents, nous n'avons pas pris en compte l'effet des contraintes thermiques, les coefficients de dilatation de SNO et STO étant très proches, celui-ci est négligeable.

Les travaux du Chapitre 4 ont donné lieu à la rédaction de 7 publications en 2007 et 2008.

- [1] C. Girardot, F. Conchon, A. Boule, P. Chaudouet, N. Caillault, J. Kreisel, R. Guinebretière, F. Weiss, S. Pignard, "*Influence of thickness on the epitaxial stabilization of SmNiO₃ thin films*", **Surface and Coatings Technology**, 201, 22-23, 9021-9024, 2007
- [2] F. Conchon, A. Boule, C. Girardot, S. Pignard, R. Guinebretière, E. Dooryhée, J-L. Hodeau, F. Weiss, J. Kreisel, and J-F. Béar, "*Epitaxial stabilization of SmNiO₃ films on (001) SrTiO₃ substrates*", **Journal of Physics D: Applied Physics**, 40, 1-5, 2007
- [3] F. Conchon, A. Boule, C. Girardot, S. Pignard, R. Guinebretière, E. Dooryhée, J-L. Hodeau, F. Weiss, J. Kreisel, "*Influence of strain relaxation on the structural stabilization of SmNiO₃ films epitaxially grown on (001) SrTiO₃ substrates*", **Materials Science and Engineering B** 144, 1-3, 32-37, 2007
- [4] F. Conchon, A. Boule, R. Guinebretière, C. Girardot, S. Pignard, J. Kreisel, F. Weiss, E. Dooryhée, J-L. Hodeau, "*Effect of tensile and compressive strain on the transport properties of SmNiO₃ layers epitaxially grown on (001) SrTiO₃ and LaAlO₃ substrates*", **Applied Physics Letters**, 91, 19, 192110, 2007
- [5] F. Conchon, A. Boule, R. Guinebretière, E. Dooryhée, J-L. Hodeau, C. Girardot, S. Pignard, J. Kreisel, F. Weiss, "*Role of strain-induced structural changes on the metal-insulator transition in epitaxial SmNiO₃ films*", **Journal of Physics: Condensed Matter**, 20, 145216, 2008
- [6] F. Conchon, A. Boule, R. Guinebretière, E. Dooryhée, J-L. Hodeau, C. Girardot, S. Pignard, J. Kreisel, F. Weiss, "*Investigation of strain relaxation mechanisms and transport properties in epitaxial SmNiO₃ films*", **Journal of Applied Physics**, sous presse, 2008
- [7] A. Boule, F. Conchon, R. Guinebretière, "*Strain profiles in thin films: influence of a coherently diffracting substrate and thickness fluctuations*", **Journal of Applied Crystallography**, soumis, 2008

CONCLUSIONS

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans la thématique de l'analyse microstructurale de nanomatériaux oxydes par diffraction des rayons X. Il s'articule autour de deux grandes approches. La première consiste à développer des techniques d'analyse microstructurale adaptées aux couches épitaxiées d'oxydes afin d'identifier les mécanismes à l'origine de la relaxation des contraintes au sein des couches. La seconde consiste à établir des corrélations entre les défauts issus de la relaxation des contraintes et les propriétés physiques des couches. Les couches épitaxiées d'oxydes présentent généralement de fortes déviations à la perfection cristalline. Parmi ces déviations, on trouve la rugosité de surface et d'interface, la taille finie des cristaux, les distributions en taille, et un grand nombre de défauts structuraux donnant lieu à des déformations homogènes et hétérogènes. Comme nous avons pu le voir tout au long de ce travail, tous ces écarts à l'arrangement atomique idéal donnent lieu à la fois à un élargissement, un déplacement des pics de Bragg ou encore à une diffusion diffuse autour des pics de Bragg, caractéristiques du défaut qui en est à l'origine.

C'est dans le but de rendre compte de tous ces effets, que nous avons développé un modèle (présenté dans le chapitre 1) combinant à la fois une description microscopique des effets de forme et de taille des cristaux constituant les couches et une description phénoménologique des effets de distorsions de réseaux. Nous avons vu que la forme, la taille et la distribution en taille des cristaux constitutifs des couches peuvent être pris en compte via le calcul du volume de corrélation reposant uniquement sur des considérations géométriques. Ces caractéristiques affectent profondément la forme des nœuds et sont donc facilement identifiables sur les cartographies de l'espace réciproque. Par la suite, nous avons décrit rigoureusement l'effet des déformations homogènes d'origine chimique et mécanique sur le déplacement des nœuds de la couche. Finalement, les déformations hétérogènes, qui affectent essentiellement la forme de la distribution d'intensité diffractée, ont été prises en compte dans deux cas distincts par un développement phénoménologique de la fonction de corrélation de paire. Le premier cas correspondant aux champs de déformations confinées, a été décrit selon une approche statistique des champs de déformations notamment par l'emploi des fonctions Lévy-stables. Ce modèle a permis de rendre compte de profils de diffraction particuliers, rencontrés dans le système $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$, présentant deux composantes, une composante étroite de Bragg

caractéristique de l'ordre cristallin à longue distance et une composante large (appelée diffusion diffuse) caractéristique de la présence de défauts. Dans les couches de SmNiO_3 , ces défauts sont de type Ruddlesden-Popper. Le second cas, également très représentatif de l'état de contraintes des couches épitaxiées présentant de nombreux défauts, correspond aux gradients de déformations. L'approche proposée est basée sur la modélisation du profil de déplacements à l'aide de fonctions cubic B-spline. Ces fonctions très versatiles se révèlent être d'une grande efficacité pour décrire les profils de diffraction fortement asymétriques, et ce, notamment dans le cas des couches de SmNiO_3 déposée sur SrTiO_3 où le gradient de déformations a pour origine une relaxation des contraintes inhomogène due à la formation de lacunes d'oxygène à l'interface.

Dans le cadre de l'étude du système à fort désaccord de réseau ZrO_2/MgO , nous avons étudié les réseaux de dislocations impliqués dans la relaxation des contraintes au sein de la couche de ZrO_2 . Nous nous sommes appuyés sur des calculs de la distribution d'intensité diffractée faisant intervenir les champs de déformations associés aux dislocations aléatoirement et périodiquement distribuées. Tout d'abord, la cartographie (Q_x, Q_y) du nœud (002) de la couche nous a permis de montrer l'existence d'un réseau carré de dislocations aléatoirement distribuées à l'interface se caractérisant par une faible densité de dislocations. Des observations de MET et le calcul de la densité de dislocations ont mis en évidence un second réseau constitué de dislocations périodiques. Ce dernier réseau, caractérisé par une forte densité de dislocations, est responsable de la relaxation des contraintes au sein de la couche de ZrO_2 .

Dans la dernière partie de ce travail, l'étude des couches de SmNiO_3 déposées sur SrTiO_3 , a montré, à l'aide de mesures réalisées au synchrotron (ESRF) et en laboratoire, la richesse des informations qu'il est possible d'obtenir à partir des modèles développés. La cartographie de l'espace réciproque nous a permis de montrer que la relaxation des contraintes est à la fois conduite mécaniquement et chimiquement respectivement par la formation de dislocations d'interface et de lacunes d'oxygène. L'étude des profils transversaux de ces matériaux a révélé qu'ils présentent tous deux composantes d'intensité : la composante cohérente et la composante diffuse due à la présence de défauts. Cette dernière est due à la présence de dislocations d'interface mais également à la présence de défauts plans de type Ruddlesden-Popper induits par la non-stoechiométrie cationique des couches. Dans ce dernier cas, la simulation de ces profils nous amène à conclure que la densité de ces défauts plans reste

constante quelle que soit l'épaisseur déposée. Nous avons ensuite montré que les contraintes de tension dans le plan de l'interface $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ sont responsables de la déstabilisation de Ni^{3+} et, par voie de conséquence, de la formation de lacunes d'oxygène. Il en résulte un gradient de déformations au sein des couches responsable de l'aplatissement de la courbe de résistivité en température et du déplacement de la transition métal-isolant vers les hautes températures ($T_{MI} = 400^\circ\text{C}$). Finalement, lorsque les couches sont déposées sur LaAlO_3 , les contraintes de compression générées dans le plan de l'interface $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$, stabilisent Ni^{3+} , évitant ainsi la formation de lacunes d'oxygène. Dans ce cas, la transition métal-isolant a lieu à $T_{MI} = 130^\circ\text{C}$.

Ce travail montre l'étendue des types de défauts microstructuraux que peuvent présenter les couches épitaxiées de matériaux oxydes. Les méthodes d'analyse présentées ici permettent de rendre compte avec justesse des effets induits par ces différents défauts et peuvent être étendues à d'autres matériaux. Il pourrait être intéressant d'étendre le modèle décrivant les effets de formes et de distributions en taille des cristallites à d'autres formes non prismatiques afin de pouvoir rendre compte de plus de cas rencontrés en pratique. Par ailleurs, nous envisageons de modifier le modèle établi par Kaganer utilisé au cours du chapitre 3 (dislocations aléatoires) afin d'y inclure les déformations associées aux dislocations périodiques. A l'heure actuelle, ce type de traitement nécessite des temps de calcul prohibitifs (en raison du grand nombre d'intégrations), ce qui implique une étude approfondie des algorithmes de calcul. En ce qui concerne l'étude du chapitre 4, une analyse succincte des défauts de type Ruddlesden-Popper a été réalisée. Néanmoins, ce type de défauts assez complexes nécessiterait une étude plus approfondie notamment par MET afin de vérifier les résultats préliminaires obtenus par diffraction des rayons X. Une meilleure connaissance de ces défauts permettrait alors de mieux maîtriser la stœchiométrie des couches de SmNiO_3 lors de l'étape de synthèse MOCVD.

Références bibliographiques

-
- ¹ H. Gleiter, "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure", *Acta Mater.* 48,1-29 (2000)
- ² D. P. Norton, "Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials", *Mater. Sci. Eng. R* 43, 139-247 (2004)
- ³ A. Lecomte, A. Dauger, P. Lenormand, "Dynamical scaling property of colloidal aggregation in zirconia-based precursor sol during gelation", *J. Appl. Cryst.* 33, 496 (2000)
- ⁴ N. Olivi-Tran, A. Lecomte, P. Lenormand, A. Dauger, "Fragmentation by surface diffusion sintering of zirconium oxide aerogel", *J. Phys. : Condens. Matter* 12, 7547 (2000)
- ⁵ A. Gaudon, "Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice-zircone", Thèse de l'Université de Limoges (2005)
- ⁶ R. Guinebrière, Z. Oudjedi, B. Soulestin, A. Dauger, "Semi-coherent zirconia inclusions in a ceramic matrix", *J. Mater. Res.* 15, 2482 (2000)
- ⁷ A. Gaudon, F. Lallet, A. Boulle, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebrière, A. Dauger, "From amorphous phase separations to nanostructured materials in sol-gel derived $ZrO_2 :Eu^{3+}/SiO_2$ and ZnO/SiO_2 composites", *J. Non-Cryst. Solids* 352, 2152 (2006)
- ⁸ R. Guinebrière, A. Dauger, A. Lecomte, H. Vesteghem, "Tetragonal zirconia powders from the zirconium n-propoxide-acetylacetonate-water-isopropanol system", *J. Non-Cryst. Solids* 147-148, 542 (1992)
- ⁹ O. Masson, V. Rieux, R. Guinebrière, A. Dauger, "Size and shape characterization of TiO_2 aerogels nanocrystals", *Nanostructured Mat.* 7, 725 (1996)
- ¹⁰ A. Boulle, "Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale", Thèse de l'Université de Limoges (2002)
- ¹¹ S. C. Tjong, H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", *Mater. Sci. Eng. R* 45, 1 (2004)
- ¹² P. Moriarty, "Nanostructured materials", *Rep. Prog. Phys.* 64, 297 (2001)
- ¹³ J. F. Scott, "Ferroelectric memories", Springer-Verlag, Berlin (2000)
- ¹⁴ S. P. Alpay, I. B. Misirlioglu, V. Nagarajan, R. Ramesh, "Can interface dislocations degrade ferroelectric properties", *Appl. Phys. Lett.* 85, 11, 2044 (2004)

-
- ¹⁵ J-L. Maurice, F. Pailloux, A. Barthélémy, O. Durand, D. Imhoff, R. Lyonnet, A. Rocher, J-P. Contour, "Strain relaxation in the epitaxy of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ by pulsed-laser deposition on SrTiO_3 (001)", *Philos. Mag.* 83, 3201 (2003)
- ¹⁶ O. Diéguez, S. Tinte, A. Antons, C. Bungaro, J. B. Neaton, K. M. Rabe, D. Vanderbilt, "*Ab initio* study of the phase diagram of epitaxial BaTiO_3 ", *Phys. Rev. B* 69, 212101 (2004)
- ¹⁷ C. Basceri, S. K. Streiffer, A. I. Kingon, "The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured (Ba, Sr) TiO_3 thin films grown by chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.* 82, 2497 (1997)
- ¹⁸ L. J. Sinnamon, R. M. Bowman, J. M. Gregg, "Thickness-induced stabilization of ferroelectricity in $\text{SrRuO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{Au}$ thin film capacitors", *Appl. Phys. Lett.* 81, 889 (2002)
- ¹⁹ J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, "Defect in epitaxial multilayers. I. Misfit dislocations", *J. Cryst. Growth* 27, 118 (1974)
- ²⁰ D. J. Srolovitz, "On the stability of surfaces of stressed solids", *Acta Metall.* 37, 621 (1989)
- ²¹ J. Narayan, B. C. Larson, "Domain epitaxy : a unified paradigm for thin film growth", *J. Appl. Phys.* 93, 278 (2003)
- ²² A. Trampert, K. H. Ploog, "Heteroepitaxy of large-misfit system : role of coincidence lattice", *Cryst. Res. Technol.* 35, 793 (2000)
- ²³ S. A. Chambers, "Epitaxial growth and properties of thin films oxides", *Surf. Sci. Rep.* 39, 105 (2000)
- ²⁴ O. Masson, "Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres - Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation", Thèse de l'Université de Limoges (1998)
- ²⁵ P. P. Ewald, "Zur Begründung der Krystalloptik, teil I," *Ann. Phys.* 49, 1 (1916)
- ²⁶ M. von Laue, "Röntgenstrahleninterferenzen", Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, (1960)
- ²⁷ V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, "High resolution X-ray scattering from multilayers and thin films", Springer tracts in modern physics 149, Springer Berlin (1999)
- ²⁸ K. T. Miller, C. J. Chan, M. G. Cain, F. F. Lange, "Epitaxial zirconia thin films from aqueous precursors", *J. Mater. Res.* 8, 169 (1993)
- ²⁹ A. Authier, C. Malgrange, "Diffraction physics", *Acta Cryst. A* 54, 806 (1998)
- ³⁰ S. Takagi, "A dynamical theory of diffraction for a distorted crystal", *J. Phys. Soc. Jpn* 26, 1239 (1969)

-
- ³¹ M. A. Krivoglaz, "Theory of X-ray and thermal-neutron scattering by real crystals", New-York : Plenum (1969)
- ³² B. E. Warren, "X-ray diffraction" New-York : Addison-Wesley (1969)
- ³³ R. W. James, "The optical principles of the diffraction of X-rays", London : G. Bell and sons Ltd (1967)
- ³⁴ A. Boulle, R. Guinebrière, A. Dauger, "Highly localized strain fields due to planar defects in epitaxial SrBi₂Nb₂O₉ thin films", J. Appl. Phys. 97, 073503 (2005)
- ³⁵ V. M. Kaganer, R. Köhler, M. Schmidbauer, R. Opitz, "X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in epitaxial structures", Phys. Rev. B 55, 1793 (1997)
- ³⁶ M. Schmidbauer, "X-ray diffuse scattering from self organized mesoscopic semiconductor structures", Springer tracts in modern physics 199 (2004)
- ³⁷ D. Grützmacher, T. Fromherz, C. Dais, J. Stangl, E. Müller, H. Ekinici, H. H. Solak, H. Sigg, R. T. Lechner, E. Wintersberger, S. Birner, V. Holý, G. Bauer, "Three dimensional Si/Ge quantum dot crystals", Nanolett. 7, 3150 (2007)
- ³⁸ G. Springholz, L. Abtin, V. Holý, "Shape and composition of buried PbSe quantum dots determined by scanning tunneling microscopy", Appl. Phys. Lett. 90, 113119 (2007)
- ³⁹ Y. F. Yuan, J. P. Tu, H. M. Wu, Y. Li, D. Q. Shi, "Size and morphology effects of ZnO anode nanomaterials for Zn/Ni secondary batteries", Nanotechnology 16, 803 (2005)
- ⁴⁰ H. Chik, J. M. Xu, "Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials and prospects", Mater. Sci. Eng. R 43, 103 (2004)
- ⁴¹ A. Boulle, F. Conchon, R. Guinebrière, "Reciprocal space mapping of epitaxial thin films with crystallite size and shape polydispersity", Acta Cryst. A 62, 11 (2006)
- ⁴² R. Vargas, D. Louër, J. I. Langford, "Diffraction line profiles and Scherrer constants for materials with hexagonal crystallites", J. Appl. Cryst. 16, 512 (1983)
- ⁴³ W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, "Interferenzerscheidungen bei Röntgenstrahlen", Annalen der Physik 14, 971 (1913)
- ⁴⁴ A. Boulle, R. Guinebrière, A. Dauger, "Phenomenological analysis of heterogeneous strain fields in epitaxial thin films using X-ray scattering", J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 3907 (2005)
- ⁴⁵ P. Scardi, M. Leoni, " Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems", Acta. Cryst. 57, 604 (2001)
- ⁴⁶ C. V. Thompson, "Grain growth in thin films", Annu. Rev. Mater. Sci. 20, 240 (1990)

-
- ⁴⁷ W. Feller, "An introduction to probability theory and its applications", New-York : Wiley (1970)
- ⁴⁸ W. A. Jesser, J. H. Van der Merwe "Dislocations in solids", F. R. N Nabamo, Amsterdam : Elevier (1989)
- ⁴⁹ J. W. Matthews, "Accomodation of misfit across the interface between single-crystal films of various face-centred cubic metals", Philos. Mag. 13, 1207 (1966)
- ⁵⁰ D. J. Dunstan, "Strain and strain relaxation in semiconductors", J. Mater. Sci. : Materials in electronics 8, 337 (1997)
- ⁵¹ H. Heinke, S. Einfeld, B. Kuhn-Heinrich, G. Plahl, M. O. Möller, G. Landwehr, "Application of the model of the relaxation line in reciprocal space to II-IV heterostructures", J. Phys. D : Appl. Phys. 28, A104 (1995)
- ⁵² F. Conchon, A. Boulle, R. Guinebretière, "Misfit dislocations in highly mismatched oxide interfaces, an X-ray diffraction study", Phys. Stat. Sol.(a) 204, 2535 (2007)
- ⁵³ P. Lévy, "Calcul des probabilités", Paris : Gauthier Villard (1925)
- ⁵⁴ E. W. Montroll, M. F. Schlesinger, "Maximum entropy formalism, fractals, scaling phenomena, and 1/f noise : a tale of tails", J. Stat. Phys. 32, 209 (1983)
- ⁵⁵ L. Kador, "Microscopic analysis of currency and stock exchange markets", Phys. Rev. E 60, 1441 (1999)
- ⁵⁶ H. E. Stanley, L. A. N. Amaral, X. Gabaix, P. Gopikrishnan, V. Plerov, "Similarities and differences between physics and economics", Physica A 299, 1 (2001)
- ⁵⁷ B. Mandelbrot, "Les objets fractals: forme, hasard et dimension", Paris: Flammarion, 192 (1975)
- ⁵⁸ D. Lavallée, P. Liv, R. J. Archuleta, "Stochastic model of heterogeneity in earthquake slip spatial distributions", Geophys. J. Int. 165, 622 (2006)
- ⁵⁹ I. Eliazar, J. Klafter, "Scale invariance of random populations : from paretian to poissonian fractality", Physica A 383, 171 (2007)
- ⁶⁰ B. Dubrulle, J-P. Laval, "Truncated Lévy laws an 2D turbulence", Eur. Phys. J. B 4, 143 (1998)
- ⁶¹ S. G. Llewellyn Smith, S. T. Gille, "Probability density functions of large-scale turbulence in the ocean", Phys. Rev. Lett. 81, 5249 (1998)
- ⁶² A. Ott, J-P. Bouchaud, D. Langevin, W. Urbach, "Anomalous diffusion in « living polymers » : a genuine Levy flight ?", Phys. Rev. Lett. 65, 2201 (1990)

-
- ⁶³ A. Boulle, R. Guinebretière, O. Masson, R. Bachelet, F. Conchon, A. Dauger, "Recent advances in high-resolution X-ray diffractometry applied to nanostructured oxide thin films : the case of yttria stabilized zirconia epitaxially grown on sapphire", *Appl. Surf. Sci.* 253, 95 (2006)
- ⁶⁴ J. P. Nolan, "Parametrizations and modes of stable distributions", *Stat. Probabil. Lett.* 38, 187 (1998)
- ⁶⁵ E. W. Montroll, J. T. Bendler, "On Lévy (or stable) distributions and the Williams-Watts model of dielectric relaxation", *J. Stat. Phys.* 34, 129 (1984)
- ⁶⁶ M. Becht, F. Wang, J. G. Wen, T. Morishita, "Evolution of the microstructure of oxide thin films", *J. Cryst. Growth* 170, 799 (1997)
- ⁶⁷ X. Castel, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, J. Lesueur, F. Lalu, "High crystalline quality of CeO₂ buffer layers epitaxied on (1 $\bar{1}$ 02) sapphire for Yba₂Cu₃O₂ thin films", *J. Cryst. Growth* 187, 211 (1998)
- ⁶⁸ A. G. Zaitsev, G. Ockenfuss, D. Guggi, R. Wördenweber, U. Krüger, "Structural perfection of (001) CeO₂ thin films on (1 $\bar{1}$ 02) sapphire", *J. Appl. Phys.* 81, 3069 (1997)
- ⁶⁹ M. H Cho, D. H. Ko, Y. K. Choi, I. W. Lyo, K. Jeong, T-G. Kim, "Structural characteristics of Y₂O₃ films grown on oxidized Si(111) surfaces", *J. Appl. Phys.* 89, 1647 (2001)
- ⁷⁰ W. J. Lin, P. D. Hatton, F. Baudenbacher, J. Santiso, "A high resolution synchrotron X-ray scattering study of the surface and interface structures of YBa₂Cu₃O_x thin films", *Physica B* 248, 56 (1998)
- ⁷¹ K. Nashimoto, D. K. Fork, G. B. Anderson, "Solid phase epitaxial growth of sol-gel derived Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on SrTiO₃ and MgO", *Appl. Phys. Lett.* 66, 822 (1995)
- ⁷² T. B. Hur, Y-H. Hwang, H-K. Kim, H-L. Park, "Study of the structural evolution in ZnO thin films by *in-situ* synchrotron X-ray scattering", *J. Appl. Phys.* 96, 1740 (2004)
- ⁷³ P. F. Miceli, C. J. Palmstrøm, K. W. Moyers, "X-ray scattering study of lattice relaxation in ErAs epitaxial layers on GaAs", *Appl. Phys. Lett.* 58, 1602 (1991)
- ⁷⁴ P. F. Miceli, C. J. Palmstrøm, "X-ray scattering from rotational disorder in epitaxial films : an unconventional mosaic crystal", *Phys. Rev. B* 51, 5506 (1995)
- ⁷⁵ P. F. Miceli, J. Weatherwax, T. Krentsel, C. J. Palmstrøm, "Specular and diffuse reflectivity from thin films containing misfit dislocations", *Physica B* 221, 230 (1996)
- ⁷⁶ P. F. Fewster, "Characterization of quantum wells by X-ray diffraction" *J. Phys. D : Appl. Phys.* 26 A142 (1993)

-
- ⁷⁷ H. Heinke, V. Kirchner, H. Selke, R. Chierchia, R. Ebel, S. Einfeld, D. Hommel, "X-ray scattering from GaN epitaxial layers – an example of highly anisotropic coherence", *J. Phys. D : Appl. Phys.* 34, A25 (2001)
- ⁷⁸ V. Kirchner, R. Ebel, H. Heinke, S. Einfeld, D. Hommel, H. Selke, P. L. Ryder, "Influence of buffer layers on the structural properties of molecular beam epitaxy grown GaN layers", *Mater. Sci. Eng. B* 59, 47 (1999)
- ⁷⁹ T. Metzger, R. Höppler, E. Born, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmer, H. Schuster, H. Göbel, "Coherent X-ray scattering phenomenon in highly disordered epitaxial AlN films", *Phys. Stat. Sol (a)* 162, 529 (1997)
- ⁸⁰ G. Kästle, H-G. Boyen, B. Koslowski, A. Pettl, F. Weigl, P. Ziemann, "Growth of thin, flat, epitaxial (111) oriented gold films on c-cut sapphire", *Surf. Sci.* 498, 168 (2002)
- ⁸¹ A. Stierle, A. Abromeit, N. Metoki, H. Zabel, "High resolution X-ray characterization of Co films on Al₂O₃", *J. Appl. Phys.* 73, 4808 (1993)
- ⁸² P. Haibach, J. Köble, M. Huth, H. Adrian, "MgO surface microstructure and crystalline coherence of Co/Pt superlattices", *Thin Solid Films* 336, 168 (1998)
- ⁸³ A. R. Wildes, R. A. Cowley, D. F. Mc Morrow, R. C. C. Ward, M. R. Wells, "High resolution X-ray scattering study of the structure of niobium thin films on sapphire", *Phys Rev B* 48, 14463 (1993)
- ⁸⁴ M. J. Bentall, R. A. Cowley, R. C. C. Ward, M. R. Wells, A. Stunault, "The structure of rare-earth thin films : holmium and gadolinium on yttrium", *J. Phys. : Condens. Matter* 15, 7155 (2003)
- ⁸⁵ S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, "X-ray and neutron scattering from rough surfaces", *Phys. Rev. B* 38, 2247 (1988)
- ⁸⁶ T. Salditt, T. H. Metzger, Ch. Brandt, U. Klemradt, J. Peisl, "Determination of the static scaling of self-affine interfaces by nonspecular X-ray scattering", *Phys. Rev. B* 51, 5617 (1995)
- ⁸⁷ L. Nicola, E. Van Der Giessen, M. E. Gurtin, "Effect of defect energy on strain-gradient predictions of confined single-crystal plasticity", *J. Mech. Phys. Sol.* 53, 1280 (2005)
- ⁸⁸ A. Y. Nikulin, "Phase retrieval X-ray diffractometry : a tool for unambiguous characterization of crystalline materials", *Recent. Res. Devel. Applied Phys.* 1, 1 (1998)
- ⁸⁹ I. Vartanyants, C. Ern, W. Donner, H. Dosch, W. Caliebe, "Strain profiles in epitaxial films from X-ray Bragg diffraction phases", *Appl. Phys. Lett.* 77, 3929 (2000)

-
- ⁹⁰ J. G. E. Klappe, P. F. Fewster, "Fitting of rocking curves from ion-implanted semiconductors", *J. Appl. Cryst.* 27, 103 (1994)
- ⁹¹ S. Milita, M. Servidori, "X-ray rocking curve analysis of crystals with buried amorphous layers. Case of ion-implanted silicon", *J. Appl. Cryst.* 28, 666 (1995)
- ⁹² Y. Hironaka, A. Yasaki, F. Saito, K. G. Nakamura, K. I. Kondo, H. Takenaka, M. Yoshida, "Evolving shock-wave profiles measured in a silicon crystal by picosecond time-resolved X-ray diffraction", *Appl. Phys. Lett.* 77, 1967 (2000)
- ⁹³ D. Taupin, "Théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés", *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* 87, 469 (1964)
- ⁹⁴ W. J. Bartels, J. Hornstra, D. J. W. Lobeek, "X-ray diffraction of multilayers and superlattices", *Acta Cryst. A* 42, 539 (1983)
- ⁹⁵ M. A. G. Halliwell, M. H. Lyons, M. J. Hill, "The interpretation of X-ray rocking curves from III-V semiconductor device structures", *J. Cryst. Growth* 68, 523 (1984)
- ⁹⁶ A. J. Steinfort, P. M. L. O. Scholte, A. Ettema, F. Tuijstra, M. Nielsen, E. Landemark, D. M. Silmigies, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, L. Seehofer, R. L. Johnson, "Strain in nanoscale germanium hut clusters on Si(001) studied by X-ray diffraction", *Phys. Rev. Lett.* 77, 2009 (1996)
- ⁹⁷ Q. Shen, S. Kycia, "Determination of interfacial strain distribution in quantum wire structures by synchrotron X-ray scattering", *Phys. Rev. B* 55, 15791 (1997)
- ⁹⁸ F. Van Der Veen, F. Pfeiffer, "Coherent X-ray scattering", *J. Phys. : Condens. Matter* 16, 5003 (2004)
- ⁹⁹ A. A. Minkevich, M. Gailhanou, J-S. Micha, B. Charlet, V. Chamard, O. Thomas, "Inversion of the diffraction pattern from an inhomogeneously strained crystal using an iterative algorithm", *Phys. Rev. B* 76, 104106 (2007)
- ¹⁰⁰ A. Boulle, O. Masson, R. Guinebretière, A. Dauterive, "A new method for the determination of strain profiles in epitaxial thin films using X-ray diffraction", *J. Appl. Cryst.* 36, 1424 (2003)
- ¹⁰¹ C. De Boor, "A practical guide to Splines", New-york : Springer Verlag (1978)
- ¹⁰² M. Unser, A. Aldroubi, M. Eden, "B-Spline signal processing : part I", *IEEE Trans. Sign. Proc.* 41, 821 (1993)
- ¹⁰³ O. Glatter, "A new method for the evaluation of small-angle scattering data", *J. Appl. Cryst.* 10, 415 (1977)

-
- ¹⁰⁴ I. J. Schoenberg, "Spline functions and the problem of graduations", Proc. Natl. Acad. Sci. 52, 947 (1964)
- ¹⁰⁵ J. H. Beaumont, M. Hart, "Multiple Bragg reflection monochromators for synchrotron X-ray radiation", J. Phys. E: Sci. Instr. 7, 823 (1974)
- ¹⁰⁶ W. J. Bartels, "Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution X-ray diffractometer", J. Vac. Sci. Tech. B 1, 338 (1983)
- ¹⁰⁷ J. Ballon, V. Comparat, J. Pouxé, "The blade chamber: a solution for curved gaseous detector", Nucl. Instr. Meth. 217, 213 (1983)
- ¹⁰⁸ P. Deniard, M. Evain, J. M. Barbet, R. Brec, "The Inel X-ray position sensitive detector: a study of d-spacing accuracy and exposure time", Mater. Sci. For. 79682, 363 (1991)
- ¹⁰⁹ M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, "Potential of the Inel X-ray position sensitive detector: a general study of the Debye-Scherrer setting", J. Appl. Crystallogr. 26, 563 (1993)
- ¹¹⁰ V. M. Kaganer, B. Jenichen, K. Ploog, "Crystal optics elements in a coherent X-ray scattering experiment", J. Phys. D 34, 645 (2001)
- ¹¹¹ F. Van der Veen, F. Pfeiffer, "Coherent X-ray scattering", J. Phys.: Condens. Matter 16, 5003 (2004)
- ¹¹² T. Salditt, H. Rhan, T. H. Metzger, J. Peisl, R. Schuster, J. P. Kotthaus, "X-ray coherence and ultra small angle resolution at grazing incidence and exit angles", Z. Phys. B 96, 227 (1994)
- ¹¹³ M. Tolan, D. Bahr, J. Süssenbach, W. Press, F. Brinkop, J. P. Kotthaus, "Coherence length determination of X-rays with laterally structured surfaces", Physica B 198, 55 (1994)
- ¹¹⁴ A. Boulle, O. Masson, R. Guinebrière, A. Dager, "Miscut angles measurement and precise sample positioning with a four circle diffractometer", Appl. Surf. Sci. 180, 322 (2001)
- ¹¹⁵ R. Feidenhans'l, "Surface structure determination by X-ray diffraction", Surf. Sci. Reports 10, 105 (1989)
- ¹¹⁶ D. Windover, E. Barnat, J. Y. Kim, M. Nielsen, T. M. Lu, A. Kumar, H. Bakhru, C. Jin, S. L. Lee, "Thin film density determination by multiple radiation energy dispersive X-ray reflectivity", Ad. X-ray Anal. 42, 590 (1998)
- ¹¹⁷ M. A. Pick, K. Bickmann, E. Pofahl, K. Zwill, H. Wenzl, "A new automatic triple crystal X-ray diffractometer for the precision measurement of intensity distribution of Bragg diffraction and Huang scattering", J. Appl. Cryst. 10, 450 (1977)

-
- ¹¹⁸ B. Delaunay, "Sur la sphère vide", Bulletin of academy of sciences of the USSR, 793 (1934)
- ¹¹⁹ A. A. Darhuber, P. Schittenhelm, V. Holý, J. Stangl, G. Bauer, G. Abstreiter, "High-resolution X-ray diffraction from multilayered self-assembled Ge dots", Phys. Rev. B, 55, 15652 (1997)
- ¹²⁰ Th. Wiebach, M. Schmidbauer, M. Hanke, H. Raidt, R. Köhler, H. Wawra, "Strain and composition in SiGe nanoscale islands studied by X-ray scattering", Phys. Rev. B. 61, 5571 (2000)
- ¹²¹ K. Zhang, Ch. Heyn, W. Hansen, Th. Schmidt, J. Falta, "Strain status of self-assembled InAs quantum dots", Appl. Phys. Lett. 77, 1295 (2000)
- ¹²² P. F. Fewster, "Absolute lattice parameter measurements of epitaxial layers", J. Appl. Crystallogr. 15, 275 (1982)
- ¹²³ P. F. Fewster, N. L. Andrew, "Diffraction from thin layers", J. Appl. Crystallogr. 28, 451 (1995)
- ¹²⁴ P. F. Fewster, "Absolute lattice parameter measurement", J. Mater. Sci. 10, 175 (1999)
- ¹²⁵ Z. M. Jiang, X. M. Jiang, W. R. Jiang, Q. J. Jia, W. L. Zheng, D. C. Qian, "Lattice strain and composition of self-organized Ge dots grown on Si (001)", Appl. Phys. Lett. 76, 3397 (2000)
- ¹²⁶ V. Holý, A. A. Darhuber, J. Stangl, S. Zerlauth, F. Schäffler, G. Bauer, N. Darowski, D. Lübbert, U. Pietsch, I. Vávra, "Coplanar and grazing incidence diffraction investigation of self-organized SiGe quantum dot multilayers", Phys. Rev. B 58, 7934 (1998)
- ¹²⁷ I. Kegel, T. H. Metzger, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, D. Smilgies, "Vertical alignment of multilayered quantum dots studied by X-ray grazing incidence diffraction", Phys. Rev. B 60, 2516 (1999)
- ¹²⁸ Z. Kovats, M. Rauscher, T. H. Metzger, J. Peisl, R. Paniago, H. D. Pfannes, J. Schulze, I. Eisele, F. Boscherini, S. Ferrer, "Residual strain in Ge pyramids on Si (111) investigated by X-ray crystal truncation rod scattering", Phys. Rev. B. 62, 8223 (2000)
- ¹²⁹ I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlung, "Determination of strain fields and composition of self-organized quantum dots using X-ray diffraction", Phys. Rev. B. 63, 035318 (2001)
- ¹³⁰ I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. García, P. M. Petroff, "Nanometer-scale resolution of strain and interdiffusion in self-assembled InAs/GaAs quantum dots", Phys. Rev. Lett. 85, 1694 (2000)

-
- ¹³¹ J. Stangl, T. Roch, G. Bauer, I. Kegel, T. H. Metzger, O. G. Schmidt, K. Eberl, O. Kienzle, F. Ernst, "Vertical correlation of SiGe islands in SiGe/Si superlattices : X-ray diffraction versus transmission electron microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 77, 3953 (2000)
- ¹³² J. Stangl, V. Holý, G. Sringholz, G. Bauer, I. Kegel, T. H. Metzger, "Self-organized semiconductor nanostructures: shape, strain and composition", *Mater. Sci. Eng. C* 19, 349 (2002).
- ¹³³ A. Guinier, "La diffusion centrale des rayons X sous très faibles angles appliquée à l'étude de fines particules et de suspensions colloïdales", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 206, 1374 (1938)
- ¹³⁴ A. Guinier, F. Fournet, "Small-angle scattering of X-rays", New-York : John Wiley & Sons, Inc (1955)
- ¹³⁵ J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, "Thin films island growth kinetics: a grazing incidence small angle X-ray scattering study of gold on glass", *Surf. Sci.* 248, 215 (1991)
- ¹³⁶ J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, "Grazing-incidence small angle X-ray scattering: new tool for studying thin films growth", *J. Appl. Crystallogr.* 22, 258 (1989)
- ¹³⁷ M. Born, E. Wolf, "Principles of optics", Oxford : Pergamon (1980)
- ¹³⁸ L. G. Parratt, "Surface studies of solids by total reflection of X-rays", *Phys. Rev.* 95, 359 (1954)
- ¹³⁹ F. Abelès, "Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces", *Ann. Phys. (Paris)*, 5, 596 (1950)
- ¹⁴⁰ A. Gibaud, "X-ray and neutron reflectivity", Springer Berlin Heidelberg, 58 (1999)
- ¹⁴¹ L. Névoit, P. Croce, "Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates", *Revue de Physique Appliquée*, 15, 761 (1980)
- ¹⁴² D. H. Ping, D. X. Li, H. Q. Ye, "Microstructural characterization of nanocrystalline materials", *J. Mater. Sci. Lett.*, 14, 1536 (1995)
- ¹⁴³ A. Lubig, C. Buchal, J. Schubert, C. Copetti, D. Guggi, C. L. Jia, B. Strizker, "Epitaxial growth of YBa₂Cu₃O₇ thin films on Si (100) with zirconia buffers of varying crystalline quality and structure", *J. Appl. Phys.* 71, 5560 (1992)
- ¹⁴⁴ M. S. R. Rao, C. P. D'Souza, P. R. Apte, R. Pinto, L. C. Gupta, S. Srinivas, A.K. Bhatnagar, "Microstructural study of yttria stabilized zirconia buffered sapphire for YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films", *J. Appl. Phys.* 79, 940 (1996)

-
- ¹⁴⁵ A. Bardal, Th. Matthee, J. Wecker, K. Samwer, "Growth of yttria-stabilized zirconia thin films on a SiO_x / Si (001) substrates", J. Appl. Phys. 75, 2902 (1994)
- ¹⁴⁶ S. J. Wang, C. K. Ong, S. Y. Xu, P. Chen, W. C. Tjiu, J. W. Chai, A. C. H. Huan, W. J. Yoo, J. S. Lim, W. Feng, W. K. Choi, "Crystalline zirconia oxide on silicon as alternative gate dielectrics", Appl. Phys. Lett. 78, 1604 (2001)
- ¹⁴⁷ A. N. Khodan, J-P. Contour, D. Michel, O. Durand, A. G. Akimov, L. P. Kazansky, "Heteroepitaxial growth of ZrO₂-CeO₂ thin films on Si (001) substrates", Eur. Phys. J. AP 9, 97 (2000)
- ¹⁴⁸ S. Horita, T. Tajima, M. Murakawa, T. Fujiyama, T. Hata, "Improvement of the crystalline quality of an yttria stabilized zirconia film on silicon by a new deposition process in reactive sputtering", Thin Sol. Films 229, 17 (1993)
- ¹⁴⁹ M. C. Silva, "Influence de l'organisation nanostructurale des précurseurs de zircone sur les processus de cristallisation et de transformation de phase", Thèse de l'Université de Limoges (1996)
- ¹⁵⁰ C. Mary, "Couches de zircone par voie sol-gel sur substrat de saphir : croissance granulaire et orientation cristalline", Thèse de l'Université de Limoges (2001)
- ¹⁵¹ P. Lenormand, "Etude de l'évolution microstructurale de précurseurs d'oxyde de zirconium à l'état de gel, xérogel, couche mince et aérogel par diffusion de rayons X", Thèse de l'Université de Limoges (2001)
- ¹⁵² R. Guinebretière, "Elaboration de matériaux céramiques nanostructurés. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X", Habilitation à Diriger les Recherches (2002)
- ¹⁵³ R. Suyama, T. Ashida, S. Kume, "Synthesis of orthorhombic phase ZrO₂", J. Am. Ceram. Soc. 68, C314 (1985)
- ¹⁵⁴ H. Arashi, O. Shimorura, T. Yagi, A. Akimoto, Y. Kudoh, "P-T phase diagram of ZrO₂ determined by *in situ* X-ray diffraction measurements at high pressures and high temperatures", Ad in Ceramics Vol. 24 "Science and technology of zirconia III", Westerville, Ohio : Am. Ceram. Soc. Inc, 493 (1988)
- ¹⁵⁵ O. Ohtaka, T. Yamanaka, T. Yagi, "New high pressure and temperature phase of ZrO₂ above 1000°C at 20 GPa", Phys. Rev. B 49, 9295 (1994)
- ¹⁵⁶ R. C. Garvie, "The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect", J. Phys. Chem. 69, 1238 (1965)
- ¹⁵⁷ R. B. Neder, F. Frey, H. Schulz, "Defect structure of zirconia (Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}) at 290 and 1550 K", Acta Cryst. A 46, 799 (1990)

-
- ¹⁵⁸ U. Martin, H. Boysen, F. Frey, "Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ et temperatures up to 1400 K", *Acta Cryst. B* 49, 406 (1993)
- ¹⁵⁹ Th. Proffen, R. B. Neder, F. Frey, "Neutron and X-ray diffuse scattering of calcium stabilized zirconia", *Acta Cryst. B* 52, 59 (1996)
- ¹⁶⁰ R. H. J. Hannink, "Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO - ZrO₂ alloys", *J. Mater. Sci.* 18, 457 (1983)
- ¹⁶¹ R. Chaim, D. G. Brandon, "Microstructural evolution and ordering in commercial Mg-PSZ", *J. Mater. Sci.* 19, 2934 (1984)
- ¹⁶² H. J. Rossell, R. H. J. Hannink, "The phase Mg₂Zr₅O₁₂ in MgO partially stabilized zirconia", *Ad Ceram Vol.12 "Science and technology of zirconia II"*, Edited by N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 139, (1984)
- ¹⁶³ P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hahn, "X-ray absorption studies of zirconia polymorphs. II. Effect of Y₂O₃ dopant on ZrO₂ structure", *Phys. Rev. B* 48, 10074 (1993)
- ¹⁶⁴ P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hahn, "Effect of dopants on zirconia stabilization – An X-ray absorption study: I trivalent dopants" *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 118 (1993)
- ¹⁶⁵ F. Conchon, "Elaboration et étude structurale et microstructurale d'un aérogel de zircone dopée à l'oxyde d'yttrium", *Projet de Fin d'Etudes à l'Ecole Nationale Supérieure des Céramiques Industrielles* (2004)
- ¹⁶⁶ S. M. Ho, "On the structural chemistry of zirconium oxide", *Mater. Sci. Eng.* 54, 23 (1982)
- ¹⁶⁷ E. H. Kisi, "Zirconia engineering ceramics – Old challenges, new ideas", *Key Engineering Materials Vols 153-154*, Suisse : Trans. Tech. Publications (1998)
- ¹⁶⁸ C. Wagner, "Mechanism of electric conduction in Nernst glower", *Naturwissenschaften* 31, 265 (1943)
- ¹⁶⁹ K. Kiukkola, C. Wagner, "Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes", *J. Electrochem. Soc.* 104, 379 (1957)
- ¹⁷⁰ E. H. Kisi, C. J. Howard, "Crystal structures of zirconia phases and their interrelation", *Zirconia Eng. Ceramics* (1998)
- ¹⁷¹ L. F. Francis "Sol-gel methods for oxide coatings", *Mater. Manuf. Processes.* 12, 31 (1997)
- ¹⁷² F. Wakai, M. Yoshida, Y. Shinoda, T. Akatsu : "Coarsening and grain growth in sintering of two particules of different sizes" *Acta Materiala*, 53, 1361 (2005)
- ¹⁷³ R. Guinebrière, "Elaboration d'un matériau composite cordierite-zircone. Enrobage d'une poudre céramique par voie sol-gel", *Thèse de l'Université de Limoges* (1991)

-
- ¹⁷⁴ R. Guinebretière, B. Soulestin, A. Dauger, "XRD and TEM study of heteroepitaxial growth of zirconia on magnesia single crystal", *Thin Solid Films* 319, 197 (1998)
- ¹⁷⁵ R. Guinebretière, A. Dauger, O. Masson, B. Soulestin, "Sol-gel fabrication of heteroepitaxial zirconia films on MgO (001) substrates", *Philos. Mag A* 79, 1517 (1999)
- ¹⁷⁶ P. Gay, P. B. Hirsch, A. Kelly, "The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data", *Acta Metall.* 1, 315 (1953).
- ¹⁷⁷ M. Wilkens, "The mean square stresses $\langle\sigma^2\rangle$ for a completely random and a restrictedly random distribution of dislocations in a cylindrical body", dans *Fundamental aspects of dislocation theory*, J. A. Simmons, R. de Witt, R. Bullough (Eds), vol. II, Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. 137, 1191 (1970).
- ¹⁷⁸ M. Wilkens, "Theoretical aspects of kinematical X-ray diffraction profiles from crystals containing dislocation distributions", dans *Fundamental aspects of dislocation theory*, J. A. Simmons, R. de Witt, R. Bullough (Eds), vol. II, Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. 137, 1191 (1970).
- ¹⁷⁹ P. Klimanek, R. Kuzel, "X-ray diffraction line broadening due to dislocations in non cubic materials", *J. Appl. Cryst.* 21, 59 (1988) ; *J. Appl. Cryst.* 21, 363 (1988) ; *J. Appl. Cryst.* 22, 299 (1989)
- ¹⁸⁰ T. Ungár, A. Borbely, "The effect of dislocation contrast on X-ray line broadening: a new approach to line profile analysis", *Appl. Phys. Lett.* 69, 3173 (1996).
- ¹⁸¹ T. Ungár, I. Dragomir, A. Revesz, A. Borbely, "The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice", *J. Appl. Cryst.* 32, 992 (1999).
- ¹⁸² E. Wu, E. Mac, A. Gray, E. H. Kisi, "Modelling dislocation induced anisotropic line broadening in Rietveld refinements using a Voigt function", *J. Appl. Cryst.* 31, 356 (1998) ; *J. Appl. Cryst.* 31, 363 (1998).
- ¹⁸³ A. C. Vermeulen, R. Delhez, Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, "Changes in the densities of dislocations on distinct slip systems during stress relaxation in thin aluminium layers: The interpretation of X-ray diffraction line broadening and line shift", *J. Appl. Phys.* 77, 5026 (1995).
- ¹⁸⁴ L. E. Levine, R. Thomson, "X-ray scattering by dislocation in crystals. General theory and application to screw dislocations", *Acta Cryst. A* 53, 590 (1997).
- ¹⁸⁵ M. J. Hordon, B. L. Averbach, "X-ray measurements of dislocation density in deformed copper and aluminium single crystals", *Acta Metall.* 9, 237 (1961).

-
- ¹⁸⁶ M. Wilkens, "The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-Ray diffraction profile", *Phys. Stat. Sol. A* 2, 359 (1970)
- ¹⁸⁷ H. Mughrabi, T. Ungár, W. Kienle, M. Wilkens, "Long range internal stresses and asymmetric X-ray line broadening in tensile deformed [001] oriented copper single crystals", *Philos. Mag. A* 53, 793 (1986).
- ¹⁸⁸ I. Groma, T. Ungár, M. Wilkens, "Asymmetric line broadening of plastically deformed crystals", *J. Appl. Cryst.* 21, 47 (1988) ; *J. Appl. Cryst.* 22, 26 (1989).
- ¹⁸⁹ J. E. Ayers, "The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction", *J. Cryst. Growth* 135, 71 (1994).
- ¹⁹⁰ G. Renaud, P. Guénard, A. Barbier, "Misfit dislocation network at the Ag/MgO (001) interface: a grazing incidence X-ray scattering study", *Phys. Rev. B* 58, 7310 (1998).
- ¹⁹¹ O. Robach, G. Renaud, A. Barbier, "Structure and morphology of the Ag/MgO(001) interface during in situ growth at room temperature", *Phys. Rev. B* 60, 5858 (1999).
- ¹⁹² R. Barabash, "X-ray and neutron scattering by different dislocation ensembles", *Mat. Sci. Eng. A* 309-310, 49 (2001).
- ¹⁹³ A. Yu Babkevich, R. A. Cowley, N. J. Mason, S. Weller, A. Stunault, "X-ray scattering from dislocation arrays in GaSb", *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 13505 (2002)
- ¹⁹⁴ R. Popescu, H. L. Meyerheim, D. Sander, J. Kirschner, P. Steadman, O. Robach, S. Ferrer, "Surface X-ray analysis of periodic misfit dislocations in Fe/W (110)", *Phys. Rev. B* 68, 155421 (2003)
- ¹⁹⁵ V. M. Kaganer, O. Brandt, A. Trampert, K. H. Ploog, "X-ray diffraction peak profiles from threading dislocations in GaN epitaxial films", *Phys. Rev. B* 72, 045423 (2005)
- ¹⁹⁶ J. P. Hirth, J. Lothe, "Theory of dislocations", Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1992)
- ¹⁹⁷ J et J. R. Weertman, "Théorie élémentaire des dislocations", Paris : Masson et Cie Editeurs (1970)
- ¹⁹⁸ D. K. Satapathy, V. M. Kaganer, B. Jenichen, W. Braun, L. Däweritz, K. H. Ploog, "Periodic array of misfit dislocations at the MnAs/GaAs interface studied by synchrotron X-ray diffraction", *Phys. Rev. B* 72, 155303 (2005)
- ¹⁹⁹ J. Eymery, D. Buttard, F. Fournel, H. Moriceau, G. T. Baumbach, D. Lübbert, "Dislocation strain field in ultrathin bonded silicon wafers studied by grazing incidence X-ray diffraction", *Phys. Rev. B* 65, 165337 (2002)

-
- ²⁰⁰ E. O. Kirkendall, L. Thomassen, C. Upthegrove, "Rates of Diffusion of Copper and Zinc in Alpha Brass," *Trans. AIME*, 133, 186 (1939)
- ²⁰¹ E. O. Kirkendall, "Diffusion of Zinc in Alpha Brass," *Trans. AIME*, 147, 104 (1942)
- ²⁰² M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura, "Application of an ion packing model based on defect clusters to zirconia solid solutions: applicability to Vegard's law", *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 1550 (1992)
- ²⁰³ K. H. G. Ashbee, F. C. Frank, "Dislocations in fluorite structure", *Philos. Mag.* 21, 211 (1970)
- ²⁰⁴ A. G. Evans, P. L. Pratt, "Dislocations in fluorite structure", *Philos. Mag.* 20, 1213 (1969)
- ²⁰⁵ R. Guinebrière, A. Boulle, O. Masson, A. Dauter, "X-ray scattering from interface dislocations in highly mismatched oxide epitaxial films", *Z. Kristallogr.* 23, 263 (2006)
- ²⁰⁶ V. Kaganer, A. Shalimov, J. Bak-Misiuk, K. H. Ploog, "X-ray diffraction peaks from misfit dislocations in double- and triple-crystal diffractometry", *Phys. Stat. Sol. (a)* 204, 2561 (2007)
- ²⁰⁷ P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang, T. C. Huang, "Synthesis, crystal structure, and properties of metallic PrNiO₃: Comparison with metallic NdNiO₃ and semiconducting SmNiO₃", *J. Solid State Chem.* 91, 225 (1991)
- ²⁰⁸ J. B. Torrance, "The relation between conductivity, optical absorption, and ionicity in oxides and organic compounds", *J. Solid State Chem.* 96, 59 (1992)
- ²⁰⁹ J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R. M. Metzger, "Simple and perovskite oxides of transition-metals: Why some are metallic, while most are insulating", *J. Solid State Chem.* 90, 168 (1991)
- ²¹⁰ J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, Ch. Niedermayer, "Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO₃ (R = Pr, Nd, Sm, Eu) due to closing of charge-transfer gap", *Phys. Rev. B* 45, 8209 (1992)
- ²¹¹ M. L. Medarde, "Structural, magnetic and electronic properties of RNiO₃ perovskites (R = rare-earth)", *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 1679 (1997)
- ²¹² J. L. García Muñoz, J. Rodríguez Carvajal, P. Lacorre, J. B. Torrance, "Neutron diffraction study of RNiO₃ (R = La, Pr, Nd, Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition", *Phys. Rev. B* 46, 4414 (1992)
- ²¹³ J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, "Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds", *Phys. Rev. Lett.* 55, 418 (1985)

-
- ²¹⁴ J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García Muñoz, M. T. Fernández-díaz, "Room-temperature monoclinic distortion due to charge disproportionation in RNiO₃ perovskites with small rare-earth cations (R = Ho, Y, Er, Tm, Yb, And Lu): A neutron diffraction study", *Phys. Rev. B* 61, 1756 (2000)
- ²¹⁵ P. C. Canfield, J. D. Thompson, S-W. Cheong, L. W. Rupp, "Extraordinary pressure dependence of the metal-to-insulator transition in the charge-transfer compounds NdNiO₃ and PrNiO₃", *Phys. Rev. B* 47, 12357 (1993)
- ²¹⁶ X. Obradors, L. M. Paulius, M. B. Maple, J. B. Torrance, A. I. Nazzal, J. Fontcuberta, X. Granados, "Pressure dependence of the metal-insulator transition in the charge-transfer oxides RNiO₃ (R = Pr, Nd, Nd_{0.7}La_{0.3})", *Phys. Rev. B* 47, 12353 (1993)
- ²¹⁷ G. Catalan, R. M. Bowman, J. M. Gregg, "Transport properties of NdNiO₃ thin films made by pulsed-laser deposition", *J. Appl. Phys.* 87, 606 (2000)
- ²¹⁸ O. Yu Gorbenko, M. A. Novojilov, I. E. Graboy, V. A. Amelichev, A. A. Bosak, I. V. Nikulin, A. R. Kaul, B. Guettler, G. Wahl, N. A. Babushkina, L. M. Belova, H. W. Zandbergen, "Lattice strain in the epitaxial thin films of perovskites", *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 1303 (2001)
- ²¹⁹ S. J. Kim, G. Demazeau, J. A. Alonso, A. Largeteau, J. M. Matinez-Lope, I. Presniakov, J-H. Choy, "The Ni(III) perovskites: synthesis under high oxygen pressures and physico-chemical properties", *Solid State Commun.* 117, 113 (2001)
- ²²⁰ G. Demazeau, A. Marboeuf, M. Pouchard, P. Hagenmuller, "Sur une série de composés oxygènes du nickel trivalent dérivés de la pérovskite", *J. Solid State Chem.* 3, 582 (1971)
- ²²¹ G. Demazeau, "Stabilization of highest-oxidation states of transition metals and the induced electronic phenomena in oxidic perovskite structures", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631, 556 (2005)
- ²²² I. V. Nikulin, M. A. Novojilov, A. R. Kaul, S. N. Mudretsova, S. V. Kondrashov, "Oxygen nonstoichiometry of NdNiO_{3-δ} and SmNiO_{3-δ}", *Mater. Res. Bull.* 39 775 (2004)
- ²²³ A. Tiwari, K. P. Rajeev, "Effect of oxygen stoichiometry on the electrical resistivity behaviour of NdNiO_{3-δ}", *Solid State Commun.* 109, 119 (1999)
- ²²⁴ R. Mahesh, K. R. Kannan, C. N. R. Rao, "Electrochemical synthesis of ferromagnetic LaMnO₃ and metallic NdNiO₃", *J. Solid State Chem.* 114, 294 (1995)
- ²²⁵ V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze, VII: Die Gesetze der Krystallochemie (nach Untersuchungen gemeinsam mit T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen)", *Schrifter. Norsk. Vid. Akademie, Oslo, Mat. Nat. Kl.* 2 (1926)

-
- ²²⁶ A. Wold, B. Post, E. Banks, "Rare earth nickel oxides", *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4911 (1957)
- ²²⁷ S. Geller, "Crystal structure of gadolinium orthoferrite, GdFeO_3 ", *J. Chem. Phys.* 24, 1236 (1954)
- ²²⁸ Landolt-Börnstein, New Series, Group III, ed K. H. Hellwege and A. M. Hellwege, Berlin-Springer 4a, ch3, 126 (1970)
- ²²⁹ S. J. Kim, G. Demazeau, I. Presniakov, "The stabilization of the highest oxidation states of transition metals under oxygen pressures: TNiO_3 , a new Ni(III) perovskite-comparison of the electronic properties with those of TNiO_3 (T = rare-earth and Y)", *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 10741 (2002)
- ²³⁰ M. T. Fernández-Díaz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, M. A. G. Aranda, "Charge disproportionation in RNiO_3 perovskites", *Physica B* 276, 218 (2000)
- ²³¹ J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, M. A. G. Aranda, "High-temperature structural evolution of RNiO_3 (R = Ho, Y, Er, Lu) perovskites: charge disproportionation and electric localization", *Phys. Rev. B* 64, 094102 (2001)
- ²³² M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, P. Laffez, "Electron diffraction and Raman scattering evidence of a symmetry breaking at the metal-insulator transition of NdNiO_3 ", *Phys. Rev. B* 64, 081102 (2001)
- ²³³ J-S Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, "Exchange interaction in the insulating phase of RNiO_3 ", *Phys. Rev. Lett.* 95, 127204 (2005)
- ²³⁴ N. Ihzaz, S. Pignard, J. Kreisel, H. Vincent, J. Marcus, J. Dhahri, M. Oumezzine, "Synthesis and characterization of SmNiO_3 thin films", *Phys. Stat. Sol. (c)* 1, 1679 (2004)
- ²³⁵ J. P. Sénateur, F. Weiss, O. Thomas, R. Madar, A. Abrutis, Brevet N° 93/08838 PCT N° FR94/00858
- ²³⁶ I. K. Robinson, "Crystal truncation rods and surface roughness", *Phys. Rev B* 33, 3830 (1986)
- ²³⁷ I. J. Schoenberg, "Spline functions and the problem of graduations", *Proc. Natl. Acad. Sci.* 52, 947 (1964)
- ²³⁸ A. Boulle, F. Conchon, R. Guinebrière, "Strain profiles in thin films : influence of a coherently diffracting substrate and thickness fluctuations", *J. Appl. Crystallogr.* Soumis (2008)

-
- ²³⁹ P. F. Fewster, "The simulation and interpretation profiles from partially relaxed layer structures", *J. Appl. Crystallogr.* 24, 714 (1992)
- ²⁴⁰ X. Wang, U. Helmersson, J. Birch, W-X. Ni, "High resolution X-ray diffraction mapping studies on the domain structure of LaAlO₃ single crystal substrates and its influence on SrTiO₃ film growth", *J. Cryst. Growth* 171, 401 (1997)
- ²⁴¹ L. Ryen, E. Olsson, L. D. Madsen, X. Wang, C. N. L. Edvardsson, S. N. Jacobsen, U. Helmersson, S. Rudner, L-D. Wernlund, "Microstructure and microwave dielectric properties of epitaxial SrTiO₃ films on LaAlO₃ substrates", *J. Appl. Phys.* 83, 4884 (1998)
- ²⁴² R. O. Bell, G. Rupprecht, "Elastic constants of strontium titanate", *Phys. Rev.*, 129, 90 (1963)
- ²⁴³ F. Ernst, A. Rečnik, P. A. Langjahr, P. D. Nellist, M. Rühle, "Atomistic structure of misfit dislocations in SrZrO₃/SrTiO₃ interfaces", *Acta Mater.* 47, 183 (1999)
- ²⁴⁴ M. Fujimoto, "Defects in epitaxially grown perovskite thin films", *J. Cryst. Growth*, 237-239, 430 (2002)
- ²⁴⁵ T. Suzuki, Y. Nishi, M. Fujimoto, "Defect structure in homoepitaxial non-stoichiometric strontium titanate thin film", *Philos. Mag. A*, 80, 621 (2000)
- ²⁴⁶ M. A. Zurbuchen, W. Tian, X. Q. Pan, D. Fong, S. K. Streiffer, M. E. Hawley, J. Lettieri, Y. Jia, G. Asayama, S. J. Fulk, D. J. Comstock, S. Knapp, A. H. Carim, D. G. Schlom, "Morphology, structure, and nucleation of out-of-phase boundaries (OPB's) in epitaxial films of layered oxides", *J. Mat. Res.* 22, 1439 (2007)
- ²⁴⁷ R. A. Rao, Q. Gan, C. B. Eom, R. J. Cava, Y. Suzuki, J. J. Krajewski, S. C. Gausepohl, M. Lee, "Strain stabilized metal-insulator transition in epitaxial thin films of metallic oxide CaRuO₃", *Appl. Phys. Lett.* 70, 22 (1997)
- ²⁴⁸ K. Hayashi, G. Demazeau, M. Pouchard, "Bond distances and angles in orthorhombic ABO₃ perovskites and their influence on magnetic properties", *Rev. Chim. Minérale*, 18, 148 (1981)
- ²⁴⁹ N. E. Brese, M. O'Keeffe, "Bond-valence parameters for solids", *Acta Cryst.* B47, 192 (1991)
- ²⁵⁰ A. Wilchainchai, P. Dordor, J P. Doumerc, E. Marquestaut, M. Pouchard, P. Hagenmuller, "On the electrical properties of polycrystalline delafossite-type AgNiO₂", *J. Solid State Chem.* 74, 126 (1988)
- ²⁵¹ G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, "Sur quelques nouveaux composés oxygénés du nickel +III de structure K₂NiF₄", *J. Solid State Chem.* 18, 159 (1976)

-
- ²⁵² Y-H. Chen, T-B. Wu, "Strain effects on the ferromagnetic and electronic properties in (La_{0.91}Sr_{0.09})MnO₃ thin films", *Electrochem. Solid-State Lett.* 10, 29 (2007)
- ²⁵³ M. O'Keeffe, B. G. Hyde, J-O. Bovin, "Contribution to the crystal chemistry of orthorhombic perovskites : MgSiO₃ and NaMgF₃", *Phys. Chem. Minerals* 4, 299 (1979)
- ²⁵⁴ G. Catalan, R. M. Bowman, J. M. Gregg, "Metal-insulator transitions in NdNiO₃ thin films", *Phys. Rev. B* 62, 7892 (2000)
- ²⁵⁵ J. Zaanen, G. Sawatzky, "Systematics in band gaps and optical spectra of 3d transition metal compounds", *J. Solid State Chem.* 88, 8 (1990)
- ²⁵⁶ W. A. Harrison, "The electronic structure and the properties of solids", San Francisco : Freeman, (1980)
- ²⁵⁷ N. F. Mott, "Conduction in non-crystalline materials II. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands", *Philos. Mag.* 19, 835 (1969)